

Halbjahresbericht I/1979

1.1.1979 – 30.6.1979



Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Halbjahresbericht I/1979

1. 1. 1979 – 30. 6. 1979

~~986/84~~

<u>Inhalt:</u>	<u>Seite</u>
Zusammenfassung	1
1. Zu Programmpunkt 3.1 Rechenprogramme, Studien, Versuchsbetreuung EVA II/ADAM II	7
1.1 Vorversuche zur Leckdetektion	7
1.2 Vorversuche zur Wasserstoffpermeation	8
1.3 Beschreibung des Meßwerterfassungssystems der Anlage EVA II/ADAM II	9
2. Zu Programmpunkt 3.2 Laborversuche zur Methanisierung	13
2.1- Tests an verschiedenen Katalysatoren 2.6	17
2.7 Nachuntersuchungen an Katalysatoren zur Methanisierung	32
3. Zu Programmpunkt 3.4 Technische Versuche zur Methanspaltung und Methanisierung (EVA I/ADAM I)	34
3.1 Arbeiten an EVA I	34
3.2 Mehrstufige Methanisierung in der Pilot- Anlage ADAM I	72
3.3 Stand der Abwicklung der NFE-Versuchsanlage ADAM I zum 1. September 1979	101
4. Zu Programmpunkt 3.5/6 Vorplanung, Bau und Betrieb einer großen Spaltrohranlage EVA II sowie einer dazu passenden Methanisierungsanlage ADAM II	102
4.1 Stand der Abwicklung der NFE-Versuchsanlage EVA II/ADAM II zum 1. September 1979	102
4.2 Arbeiten zum Aufbau und zur Betriebsvor- bereitung von EVA II/ADAM II	106

	Seite
5. Zu Programmpunkt 3.8	108
Untersuchung metallischer Werkstoffe	
5.1 Untersuchung des Zeitstandverhaltens	108
von Hochtemperaturlegierungen	
5.2 Untersuchungen an metallischen Werkstoffen	112
für Prozeßgasanlagen	
5.3 Kurzzeiteigenschaften und plastische	114
Wechseldehnung	

Zusammenfassung

1. Zu 3.1

Rechenprogramme, Studien; Versuchsbetreuung EVA II/ADAM II

Leckdetektion

In Vorversuchen wurde ermittelt, daß Messungen der Körperschalldämpfung in dem für die Anwendung interessanten Frequenzbereich von 100 kHz möglich sind.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Leckgeräusche von der Gasart lassen eine Übertragbarkeit der Ergebnisse an Helium in der EVA II auf Fälle, bei denen Wasserdampf auströmt, erwarten.

Wasserstoffpermeation

Nach den Vorversuchen zur Adsorption erscheint es nicht möglich, aus dem zeitlichen Verhalten des Wasserstoffpartialdrucks im Heliumkreislauf den Permeationsstrom zu ermitteln.

Meßwerterfassungssystem der Anlage EVA II/ADAM II

Das System wird in seiner prinzipiellen Funktion beschrieben. Das entsprechende Gerät ist bereits installiert.

2. Zu 3.2

Laborversuche zur Methanisierung

Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Parameter von ADAM I, ADAM II und Laboranlagen gegeben (Tabelle 2.2).

Die Aktivitäten an dem ursprünglich für die Erstausrüstung des ADAM II vorgesehenen Katalysator A6 wurden im Projekt und beim Hersteller eingestellt. Eine abschließende Diskussion mit dem Hersteller steht noch aus. Der Katalysator wird nicht in ADAM II eingesetzt.

Zum Katalysator G1 wurde eine intensive Diskussion mit dem Hersteller geführt.

Zur Lösung des Problems des SiO_2 -Austrags wird der Hersteller neue Modifikationen liefern.

Die Standardaktivitätstests am Katalysator A4 wurden in Ergänzung zu den Langzeittests bei URBK abgeschlossen.

Messungen an Katalysatorproben aus der Reaktionszone des 4150h- Experiments bei URBK zeigten, daß auch bei der erhöhten Schwefelbelastung, der dieser Katalysator ausgesetzt war, eine ausreichende Stabilität bezüglich der Aktivität im Standardtest festzustellen ist.

Weiter wurden SAT an Katalysatorproben aus der ADAM I-Anlage durchgeführt. Dieser Katalysator wies eine höhere Schüttdichte als die bisher eingesetzten auf.

Der vom IGT für den Einsatz bei NFE empfohlene Katalysator C6 wurde einer integralen Belastung unterzogen, wobei sich ein deutlicher Aktivitätsabfall zeigte.

Auch der Katalysator H2 zeigte im Integralexperiment einen deutlichen Aktivitätsabfall.

Proben, die im SAT eingesetzt wurden, waren nach dem Versuch vollständig zerfallen.

Eine Diskussion mit dem Hersteller ist im Gange.

3. Zu 3.4

Technische Versuche zur Methanspaltung und Methanisierung (EVA I/ADAM I)

Arbeiten an EVA I

In der Inbetriebnahmephase von ADAM I (14.2. - 3.4.79) lieferte die EVA I während eines 3wöchigen Dauerbetriebes mit dem Dreirohrbündel eine gleichbleibende Produktgasmenge konstanter Zusammensetzung.

Außerdem wurde ein geschlossener Kreislaufbetrieb von EVA I und ADAM I demonstriert. Die konstanten Betriebsbedingungen über lange Zeit boten die Gelegenheit zur Durchführung eines erfolgreichen Versuchsprogrammes zur Ermittlung der H_2 -Permeation durch die Spaltrohre.

Auf indirekte Weise wurde mittels H_2 - und O_2 -Einspeisung und Extrapolationsverfahren die H_2 -Permeationsrate recht genau ermittelt.

Untersuchung des Duplexrohres

Im Berichtszeitraum wurde das Duplexrohr aufgrund des Vertrages mit GE in der EVA I untersucht. Das Versuchsvorhaben umfaßte folgende Aufgaben:

- Untersuchung von Wärmeaustausch und Stoffumwandlung bei der Methanreformierung
- Überwachung des Kontrollspaltes zwischen Innen- und Außenrohr hinsichtlich Gasspuren und Geometrieänderungen
- Messung der H_2 -Permeation durch die innere Rohrwand.

Die Versuchsergebnisse zum Wärmetransport und Stoffumsatz liegen in Berichtsform vor.

Untersuchungen der H_2 -Permeation ergaben gute Übereinstimmung mit den Messungen im IRE am gleichen Material Incoloy 800H, und zwar ergab sich 3 Tage nach Anfahren ein Permeationsstrom von ca. $0,3 \text{ Nl/m}^2 \cdot \text{h}$.

Im Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen zur Spaltrohre-geometrie wird eine Methode zur wärmetechnischen Beurteilung der Kontrollspalt-Geometrie beschrieben.

Durch die Aufweitung des Kontrollspaltes bei der Erwärmung während des Versuchsbetriebes verdoppelt sich der errechnete Temperaturabfall über der Rohrwand des "Duplex-Rohres" gegenüber einem "Simplex-Rohr" mit entsprechenden Abmessungen, und zwar auf insgesamt ca. 47°C .

Experimente zur Rußbildung

In den Versuchen zur Rußbildung wurde das Molverhältnis von H_2O/CH_4 bis zu 1,5 abgesenkt und die Abkühlgeschwindigkeit des Reformergases variiert. Es konnte nur in wenigen Fällen eindeutig Ruß nachgewiesen werden.

Bei kleinen Abkühlgeschwindigkeiten wurden Änderungen der Gaszusammensetzung im Sinne einer Rückreaktion festgestellt, was im Hinblick auf den rekuperativen Wärmeaustausch vom RSO sehr wichtig ist.

Mehrstufige Methanisierung in der Pilotanlage ADAM I

Im Februar 1979 wurde die Anlage ADAM I in Betrieb genommen, und der Probetrieb wurde erfolgreich durchgeführt.

Es wurden die folgenden Programmpunkte im Verbund mit EVA I gefahren:

- Reduktion des Katalysators in der 1. Methanisierungsstufe mit Wasserstoff bei $500^{\circ}C$, 20 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 4000 l/h;
- 3-stufige Methanisierung auf der Basis des Referenzfalles,
- Notabstellung des Systems mit kurzfristigem Anlagenstillstand und anschließendem Wiederaufstart der Anlage;
- Notentlastung des Systems mit Druckentlastung und Stickstoffeinspeisung;
- Teillastbetrieb auf der Seite der Methanisierung;
- Dampfeinspeisung vor der 1. Methanisierungsstufe;
- Kreislaufbetrieb durch Rückführung des Produktgases der Versuchsanlage ADAM I in die Versuchsanlage EVA I.

Während des Probetriebes wurden eine sichere Reaktionsführung bei verschiedenen Prozeßabläufen und die Wirkungsweise der Notabschaltsysteme demonstriert.

Eine Übersicht über den Probetrieb wird in Tabelle 3.5 gegeben.

Das ganze Anlagensystem wird im Betrieb über eine Datenerfassung und einen direkten Rechneranschluß bilanziert und erlaubt eine schnelle Aufklärung von Betriebsfehlern und einen direkten Zugriff zu den Ergebnissen.

Die volle Funktionsfähigkeit des Auswerteprogrammes wurde während des Probetriebes demonstriert. In Tabelle 3.6 wird der Aufbau der Ausgabedatei in Tabellenform dargestellt.

4. Zu 3.5/3.6

Vorplanung, Bau und Betrieb von EVA II/ADAM II

Stand der Abwicklung

Der im Halbjahresbericht II/78 genannte Verzug von 6-8 Wochen bei der Abwicklung der baulichen Maßnahmen und des technischen Anlagenteils konnte vollständig aufgeholt werden, so daß die Inbetriebnahme Mitte September 1979 termingerecht aufgenommen werden kann.

Betriebsvorbereitung

Der Personalstand der von der KFA zu stellenden anteiligen Betriebsmannschaft für den späteren Schichtdienst konnte bis auf die Stelle eines Anlagenfahrers vervollständigt werden.

5. Zu 3.8

Untersuchung metallischer Werkstoffe

Die Zeitstandprüffelder mit simuliertem Reaktorhelium und mit Prozeßgas, ZEMAK II und ZEMAK III, sind in Betrieb.

Es ist zu erwarten, daß bis Ende 1979 erste 5000 h-Werte vorliegen.

Aufbau und Installation der Prüfmaschine FATIMAK I für Messung der Festigkeit bei plastischer Wechseldehnung (LCF) sind abgeschlossen.

Ein zweites Prüfsystem, FATIMAK II, wird bereits zur Ermittlung der mechanischen Kurzzeiteigenschaften der Legierungen eingesetzt.

An Rohrabschnitten von Vergleichs-Spaltrohren für EVA II wurden Ultraschallversuche zur Werkstoffprüfung ausgeführt. Es zeigte sich, daß grundsätzlich die Meßmethode zur Beurteilung der Rohre geeignet ist.

1. Zu Programmpunkt 3.1

Rechenprogramme, Studien, Versuchsbetreuung EVA II/ADAM II

1.1 Vorversuche zur Leckdetektion

1.1.1 Dämpfungsmessungen

Zur Zeit werden Messungen durchgeführt, um die Dämpfung des Körperschalls in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Erste Ergebnisse lassen aber bereits erkennen, daß die erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ebenfalls steigende Dämpfung nicht nur im hochfrequenten Bereich oberhalb von 500 kHz meßbar ist, sondern auch bereits bei einer für die Anwendung interessanten Frequenz im Bereich von 100 kHz. Eine Quantifizierung der Ergebnisse steht noch aus.

1.1.2 Abhängigkeit der Leckgeräusche von verschiedenen Gasarten und Leckgrößen

Die Leckgeräusche im Dampferzeuger von EVA II werden dadurch erzeugt, daß man Helium durch enge Öffnungen strömen läßt. Diese erzwungene Verwendung von Helium wirft die Frage auf, welche Änderung des Leckgeräusches erwartet werden muß, wenn statt Helium ein anderes Gas das Leck durchströmt. In Vorversuchen wurden die Leckgeräusche bei Verwendung verschiedener Gase in Abhängigkeit von der ausströmenden Menge und bei verschiedenen Leckgrößen bestimmt /1/.

Aus den Versuchsergebnissen kann geschlossen werden, daß bei Ausströmen von Wasserdampf aus einer Lecköffnung ein höheres Leckgeräusch erwartet werden kann, als wenn entsprechende Volumina Helium durch die Lecköffnung strömen.

Folglich lassen sich die Ergebnisse, die unter Verwendung von Helium an der Anlage EVA II gewonnen werden, auf realistische Bedingungen, d.h. für den Fall, daß Wasserdampf ausströmt, übertragen.

1.2 Vorversuche zur Wasserstoffpermeation

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit an der Demonstrationsanlage ADAM/EVA II Aussagen zur Permeation von Wasserstoff in den wärmetauschenden Komponenten gewonnen werden können, ist die exakte Kenntnis des Sorptionsvermögens der im äußeren Kreislauf zur Wärmeisolierung verwendeten keramischen Werkstoffe erforderlich.

In Vorversuchen wurde das Adsorptionsverhalten verschiedener Proben aus Al_2O_3 , Rapido BLOC GHS und VSL-50 G gegenüber Wasserstoff in reiner Form und im Gemisch bzw. Wechsel mit Sauerstoff oder Wasserdampf untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuche, über die in /2/ ausführlich berichtet wird, lassen eine enorm hohe Pufferwirkung der in EVA II vorhandenen Keramiken auf den Wasserstoffpartialdruck erwarten. Durch die außerdem recht komplizierten Bedingungen in EVA II infolge Verwendung unterschiedlicher Keramiken und deren teilweise Ummantelung erscheint es nicht möglich, aus dem zeitlichen Verhalten des Wasserstoffpartialdrucks im Heliumkreislauf den Wasserstoffpermeationsstrom zu ermitteln.

/1/ Frentz, J.:

Untersuchungen der Leckgeräusche in Dampferzeugerrohren bei verschiedenen Gasarten und Leckformen.

Graduierungsarbeit Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Fachbereich Kerntechnik

Juni 1979

/2/ Raitz von Frentz, R.:

Ergebnisse von Adsorptionsversuchen mit Wasserstoff an oxidkeramischen Isoliermaterialien.

KFA-IRE-IB-6/79

Februar 1979

1.3 Beschreibung des Meßwerterfassungssystems der Anlage EVA II/ ADAM II

1.3.1 Aufgabenstellung

Die beim Betrieb der Anlage EVA II/ADAM II anfallenden Meßdaten aus der Betriebsinstrumentierung, soweit für eine wissenschaftliche Auswertung interessant, und der Versuchsinstrumentierung sollten erfaßt werden und in vorgegebenen Abständen auf einem Datenträger (Magnetband) abgespeichert werden, der eine Verarbeitung auf den Großrechnern der KFA (IBM) gestattet. Neben dieser Hauptaufgabe sollte das System in der Lage sein, dem Wartenpersonal zur ersten Beurteilung die erfaßten Daten zur Verfügung zu stellen.

1.3.2 Systembeschreibung

Da die zu erfassenden Meßwerte an räumlich weit auseinanderliegenden Orten (Wärte und ca. 160 Thermospannungssignale aus Steam-Reformer, evtl. ca. 150 m) anfallen, wurde eine Erfassungsanlage gewählt, die eine Meßwerterfassung im Feld mit einem Untersystem gestattet. Die im Feld erfaßten Daten werden bereits dort verstärkt und digitalisiert und über eine Leitung mit nur wenigen Kabeladern in digitaler Form unter verminderter Störbeeinflussung durch die Umgebung zum Hauptgerät in der Warte übertragen. Neben den zu erfassenden Meßwerten für Temperaturen, Drücke, Durchflüsse usw. werden bei der Endauswertung der gespeicherten Daten auf der IBM-Rechananlage auch die Informationen über den Anlagenzustand, wie er durch die Gasanalysen dokumentiert wird, benötigt. Die mittels eines Gaschromatographen ermittelten Prozeßgaszusammensetzungen stehen am Gaschromatographen an einem seriellen Interface als Digitaldaten an. Neben der hier erfolgenden Klartextausgabe ist vorgesehen, die Daten über das genannte Interface zu einem Eingabeinterface des Datenerfassungssystems zu übertragen, und durch eine besondere Schaltungsmaßnahme sollen die Angaben über die Gaszusammensetzung der jeweiligen Probe mit einer entsprechenden Kennzeichnung auf dem IBM-kompatiblen Magnetband

mit abgespeichert werden.

Das Meßwerteerfassungssystem ist durch eine taschenrechner-ähnliche Tastatur sehr einfach bedienbar. Eine Bedienung kann jedoch auch über die Tastatur des Bedienungsblattschreibers oder einen angeschlossenen Lochstreifenleser erfolgen. Der Lochstreifenleser wurde vorgesehen, um nach schweren Netzstörungen, bei denen ein Wiederstart des Systems nicht oder nicht richtig erfolgt, das auf Lochstreifen abgelegte Datenerfassungsprogramm durch eine einfache Manipulation wieder auf die Maschine zu bringen. Außerdem ergibt sich durch Einlesen eines anderen Lochstreifens die Möglichkeit, auf andere Erfassungsroutinen überzugehen. Das Meßwerteerfassungssystem ist durch einen Mikroprozessor gesteuert und gestattet den Betrieb in einem sogenannten (ungeschützten) PROGRAM-Mode und in einem (geschützten) OPERATE-Mode. Geschützt heißt hier, daß nur solche Bedienungsmanipulationen möglich sind, die das eigentliche Meßdatenerfassungsprogramm nicht beeinflussen können.

Die Skizze in Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau des gesamten Systems. Das System ist mit Eingabekarten (je 16 Kanäle) für Ströme (4-20 mA) und Thermospannungen (je 15 Kanäle + Kaltlötstellen-Kompensation) ausgestattet.

1.3.3 Bemerkungen zur Funktion

In vom Programm festgelegten Intervallen werden die Experimentdaten mit 15 Messungen/Sekunde erfaßt und auf Magnetband geschrieben. Das Band wird in festgelegten Zeitabständen zum ZAM gebracht, und die gespeicherten Daten werden zur Sicherung kopiert. Bei der Datenerfassung können unbenutzte Kanäle übersprungen werden. Jedem Kanal ist durch drahtgebundene Verknüpfung mit einer Meßstelle ein definiertes Signal zugeordnet. Der Ausdruck von Daten am Bedienungsblattschreiber und am eingebauten Kolonnenabdrucker kann auf Befehl oder nach separat durch Programm festgelegten Inter-

vallen erfolgen. Jeder Meßstelle lassen sich Funktionen (PROM-gespeichert) zuordnen, die eine Meßwertanpassung bzw. Umrechnung in physikalische Einheiten gestatten. Maximal 32 Funktionen sind möglich. Damit ergibt sich für die Bedienungsmannschaft die Möglichkeit, die erfaßten Daten in physikalischen Einheiten abzulesen, wobei für Durchflüsse beispielsweise eine relativ einfache Verknüpfung ohne Berücksichtigung von Nicht-Idealitäten benutzt werden soll.

Neben dem bereits erwähnten Übergang auf andere Datenerfassungsroutinen, die es beispielsweise gestatten würden bei verminderter Anzahl erfaßter Meßstellen transiente Vorgänge zu erfassen, ergibt sich die Möglichkeit, auf bis zu drei Kanälen gleichzeitig eine Trenderfassung (ohne Störung der normalen Datenerfassung) mit Kolonnendrucker-Ausgabe in wählbaren Intervallen durchzuführen. Alle oder einzelne Kanaldaten sind neben dem Erfassungsprogramm im Displayfeld mit Dimension darstellbar. Jedem Kanal können zwei Grenzwerte zugeordnet werden, deren Überschreitung oder Unterschreitung als elektrisches Signal und durch Rotdruck am eingebauten Kolonnendrucker signalisiert werden.

1.3.4 Stand der Arbeiten

Das Gerät ist installiert. Die Verkabelung erfolgt in der nächsten Zeit. Sobald die Eichkurven für die Heliummengenmessung vorliegen, werden die Nicht-Standard-Funktionen festgelegt und die entsprechenden Karten erstellt. Die Karten für die Standard-Funktionen, wie beispielsweise Temperaturen, sind bereits geliefert.

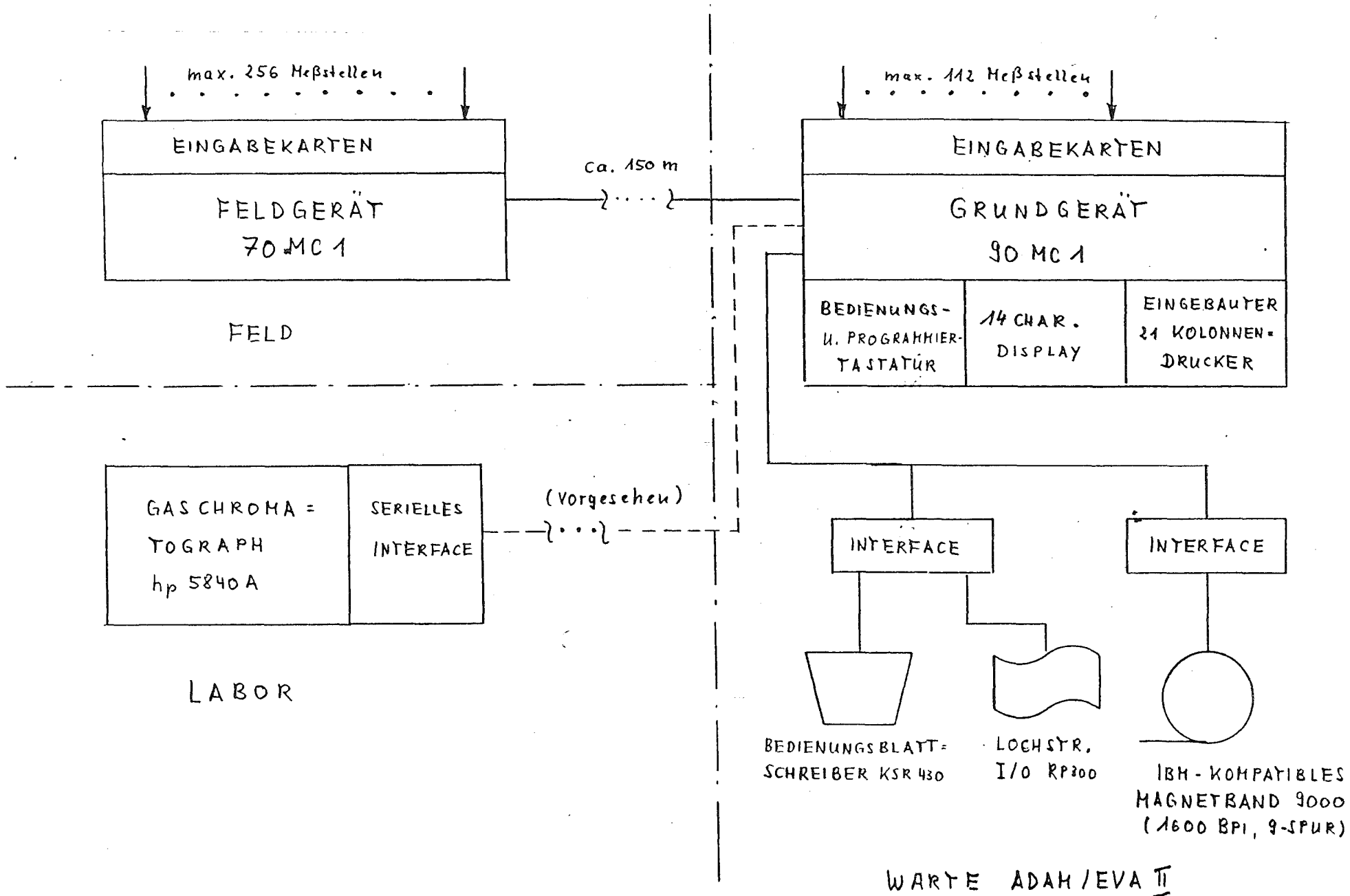


Abb. 1.1: Meßwerterfassungssystem von EVA II/ADAM II

2. Zu Programmpunkt 3.2

Laborversuche zur Methanisierung

Einleitung: Methodenbeschreibung

Reduktion:

Die Reduktion des Katalysators erfolgt, falls vom Hersteller nicht anders verlangt, im Wasserstoffstrom bei 500 °C.

Standardbedingungen

Aufheizrate:	60 °C/h	im Wasserstoffstrom
Raumgeschwindigkeit:	4000/h	
Reduktionstemperatur:	500 °C	
Reduktionsdruck:	20 bar	
Reduktionsdauer:	16 h	
Spülen mit N ₂ :	3 h bei 500 °C	

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit wasserdampfgesättigtem Stickstoff passiviert.

Integralversuche:

Die Integralversuche dienen der Belastung des Katalysators bei hohen Temperaturen; der hier eingesetzte Katalysator wird anschließend in Standardaktivitätstests (SAT) untersucht. Bei den Integralversuchen wird ein Teil des Produktes bei ca. 200 °C zurückgeführt. Die rückgeführte Menge beträgt ca. 50 % des Gases am Eintritt. Der gesamte Katalysator wird daher mit Wasserdampf belastet; die maximale Temperatur beträgt mehr als 600 °C. Im hinteren Bereich des Reaktors wird die Temperatur bei ca. 600 °C gestützt.

Somit können Proben aus dem Bereich der Reaktionszone und dem Bereich, in dem der Katalysator der hohen Temperatur und dem durchreagierten Produktgas ausgesetzt war, miteinander im SAT verglichen werden. Beim Integralversuch findet die Reduktion des Katalysators direkt im Reaktor statt. Die Passivierung nach dem Versuch geschieht wie nach der Reduktion.

Standardaktivitätstests (SAT:)

Die Standardaktivitätstests werden im Temperaturbereich von 250-350°C durchgeführt - in der Regel bei 300 °C - . Die Reaktorlänge beträgt 50 mm, die Schüttung des reinen Katalysators liegt zwischen 4 und 25 mm. Bei der Berechnung von Raumgeschwindigkeit und Umsatz wird stets von dem wahren Katalysatorschüttvolumen ausgegangen, das sich im Reaktor ergibt. Bei SAT-Untersuchungen wird am Ende des Reaktionsbetts kein Gleichgewichtsumsatz erreicht.

Tabelle 2.1 stellt die Auswertung eines SAT-Meßpunktes mit Gasmengen, Gaszusammensetzungen, Umsatzdaten, Katalysatorbelastungen und Gleichgewichtstemperaturen für die möglichen Reaktionen dar.

Übersicht:

Da sich Laboranlagen nur begrenzt an verschiedene Parameter von Pilot- oder Industrieanlagen anpassen lassen, soll Tabelle 2.2 zeigen, inwieweit diese Anpassung zwischen ADAM I bzw. ADAM II und den Laboruntersuchungen gegeben ist.

Tabelle 2.1

***** 16. 4.1978*** VERSUCH IV/22-10 *****

SUMME ANALYSE A : 1.000
SUMME ANALYSE B : 1.000
EICHFAKTOR FK: 9.5199449E-01

TROCKENE GASMENGE VOR REAKTOR : 2.0287225E+01 NL/H
TROCKENE GASMENGE HINTER REAKTOR GEMESSEN : 1.9601509E+01 NL/H
TROCKENE GASMENGE HINTER REAKTOR GERECHNET : 1.9536377E+01 NL/H
BILANZFEHLER ZWISCHEN RECHNUNG UND GASUHR : -3.3338847E-01 %

* ABSCHAETZUNG DER RUSSGRENZEN *

H/C-VERHAELTNIS : 5.9846368E+00
O/C-VERHAELTNIS : 1.0436243E+00

*** GASZUSAMMENSETZUNG IN VOL.% ***

GAS	ANFANG	ENDE TROCKEN	ENDE NASS	GLEICHGEW. FUR TEND
H2O :	0	0	0.759	45.806
CH4 :	8.113	9.603	9.530	44.729
CO :	10.542	9.356	9.285	0.001
CO2 :	9.334	10.106	10.029	0.914
H2 :	67.527	66.378	65.874	1.317
N2 :	4.484	4.557	4.522	7.234

GESAMTE GASMENGE HINTER DER REAKTION : 1.9751449E+01 NL/H
FEUCHTE GASMENGE FUER TEND = TEQ: 1.2481933E+01 NL/H
TROCKENE GASMENGE FUER TEND = TEQ: 6.7644922E+00 NL/H
WASSERANTEIL HINTER DER REAKTION : 1.2051906E-01 G/H
RECYCLINGANTEIL: 0.0000000E+00 %

CH4-UMSATZ BEZOGEN AUF MKAT: 6.4484477E-03 MOL/H*G
CH4-UMSATZ BEZOGEN AUF VKAT: 5.5714588E+03 MOL/H*M**3
RELATIVER CH4-UMSATZ BEZOGEN AUF TEND : 5.8736119E+00 %
CO-UMSATZ BEZOGEN AUF MKAT: -8.6994503E-03 MOL/G*H
CO2-UMSATZ BEZOGEN AUF MKAT: 2.2735851E-03 MOL/G*H

RAUMGESCHWINDIGKEIT(CO,CO2,H2) : 9.6069956E+03 1/H
RAUMGESCHWINDIGKEIT(GESAMT) : 1.0991621E+04 1/H
GASGESCHWINDIGKEIT IM REAKTIONSBETT : 7.6740171E-04 M/S
GASVERWEILZEIT IM REAKTIONSBETT : 5.2123939E+00 S

*** GLEICHGEWICHTSTEMPERATUREN IN KELVIN ***

	TEND	TE	DECT
CO+3*H2	574.000	1347.097	-773.097
CO2+4*H2	574.000	1347.097	-773.097
C+CO2	574.000	1017.146	443.146
C+2*H2	574.000	1218.001	-644.001
CO+H2O	574.000	522.441	51.559

Tabelle 2.2 Vergleich der Verhältnisse in ADAM I, ADAM II, Metha-Int. und SAT

Anlage	Gas	ϵ_s (theor)	D_R m	$10^3 D_{Kat}$ m	$D_R/D_{Kat.}$ m/m	L_R/L_S m/m	T °C	P bar	\dot{V} m ³ /h NTP	Querschnitts- belastung m ³ /(h·m ²)NTP	$S V_{tot}$ h ⁻¹	W m/s	τ_{ϵ} s
ADAM I	Make up	0.33	0.45	4.2	107	2.0/2.0	300	27.5	609				
Ref.-Fall	Ein						300	27.5	1614	10 150	5070	0.215	3.07
Stufe I	Aus						600	27	1426	8 970		0.295	2.24
ADAM II	Make up	0.33	0.74	5.0	148	3.5/3.0	300	45.5	9591				
Ref.-Fall	Ein						300	45.5	18006	41 875	13960	0.536	1.85
Stufe 1	Aus						650	45	12961	30 140		0.629	1.57
Metha Int. Bsp.: MI/9	Make up	0.35	0.025	0.8	31	.3/.27	300	20	0.48				
	Ein						300	20	0.77	1 570	5810	0.046	2.06
	Aus						700	20	0.63	1 285		0.064	1.49
Metha SAT m.Recycl. Bsp. V/4	Make up	0.37	0.015	1.25	12	.05/0.005	300	30	0.0077				
	Ein						300	30	0.4577	2 590	520000	0.050	0.37
	Aus						304	30	0.4552	2 575		0.050	0.37
Metha SAT Bsp. IV/14	Ein	0.37	0.025	0.8	31	.05/.0145	300	30	0.069	150	10280	.0029	6.3
	Aus						300	30	0.063	135		.0027	7.1
Metha SAT Bsp. III/28	Ein	0.37	0.015	1.25	12	.05/.005	300	30	0.0089	50	10000	.0009	18.9
	Aus						300	30	0.0066	37		.0007	25.7

2.1 Test am Katalysator A6

In zeitraubenden Diskussionen mit dem Hersteller wurde im Berichtszeitraum kein Fortschritt bzgl. einer Katalysatorverbesserung erzielt. Bei Einstellung der Aktivitäten wurde seitens LURGI festgestellt, daß die unterschiedliche Gaszusammensetzung bei LURGI und URBK in Wechselwirkung mit dem Katalysator (unterschiedliche Kalziumkarbonatbildung) bei LURGI zu einer ausreichenden Katalysatorstabilität führte, während bei URBK der Katalysator schnell desaktivierte. Es bleibt bei dieser Hypothese jedoch unklar, wieso beim Experiment des IRB über 1000 h bei einer typischen NFE-Gaszusammensetzung (vergleichbar mit URBK) keinerlei Desaktivierung sichtbar wurde.

In diesem Zusammenhang wird vorgeschlagen, den Katalysator-Hersteller noch einmal durch die NFE-PL zu einer Aussprache einzuladen, um die bei NFE durchgeführten aufwendigen Untersuchungen abschließend zu werten.

2.2 Test am Katalysator G1

Im Berichtszeitraum wurde eine intensive Diskussion mit dem Hersteller über die Ergebnisse aus II/78 geführt. Hierbei ergab sich eine erneute Bestätigung für die Schwefelempfindlichkeit des untersuchten Katalysators. Nur eine Verringerung der Schwefelbeladung des Katalysatorbetts kann, insbesondere im Temperaturbereich $250 \leq T \leq 300$ °C, eine größere Stabilität der Katalysatoraktivität bewirken. Dies gilt insbesondere für die Experimente der URBK, wo die Schwefelbeladung etwa 10 mal höher war als bei den IRB-Versuchen.

Zum Problem des SiO_2 -Austrags schlug der Hersteller vor, drei neue Katalysatoransätze,

- a) ohne Zusätze,
- b) mit 5% Kaolin (vermischt),
- c) mit 15% Alumina,

zu untersuchen. Typ a) soll in II/79 im IRB getestet werden; ein SiO_2 -Adsorber hinter dem Reaktionsbett wird nicht eingesetzt.

2.3 Test am Katalysator A4

Im Berichtszeitraum konnten die Standardaktivitätstests in Ergänzung zu den Langzeittests bei URBK und beim IRB abgeschlossen werden.

Die Tabelle 2.3 zeigt, daß im Vergleich zum frischen vorreduzierten Katalysator bei einem über 1000 h (IRB) bzw. 4150 h (URBK) eingesetzten Katalysator

- die Aktivität bei 300 °C auf 40-50% reduziert wird und
- die BET-Oberfläche um 15-40% kleiner wird.

Für die Reaktionszone des 4150h-Experiments (mit Zwischenregenerierung) ergab sich ein erhöhtes Schwefelniveau auf dem Katalysator, was mit 0,12% wesentlich über den Werten aller anderen Katalysatorexperimente lag; dennoch zeigte auch dieser Katalysator unter der besonderen Schwefelbelastung eine ausreichende Stabilität in Bezug auf die Katalysatoraktivität (siehe Bild 2.1).

In einer ersten Untersuchung konnte der Katalysator der 2. Reaktionsstufe von ADAM I nach einem Einsatz über ca. 600 Betriebsstunden bewertet werden. Der Katalysator wurde dem Reaktionsbett im Bereich der Reaktionszone entnommen und bei 250°C im Standardaktivitätstest untersucht. Die im IRB ermittelten Aktivitäten zeigen eine Abweichung von den beim Hersteller ermittelten Standardaktivitäten, wobei das erreichte Aktivitätsniveau vergleichbar ist mit den im HJB-I/78 (S. 47) zitierten Ergebnissen früherer Untersuchungen. Es wurde festgestellt, daß der bei ADAM I eingesetzte Katalysator eine höhere Schüttdichte als die vorab untersuchten Katalysatoren aufwies.

Katalysatoraktivität (siehe Bild 2.2 und 2.3):

	ungebraucht	nach ADAM I-Einsatz
	$\frac{NL}{g \cdot h}$	$\frac{NL}{g \cdot h}$
IRB (250°C)	0.633	0.22
HTAS(250°C)	1.3	0.5
IRB (300°C)	1.19	0.79

Belastung mit Synthesegas und Produktgasrückführung	BET	SAT- Umsatz (300°C)	Schwefel
Stunden/Temperatur	m ² /g	Mol CH ₄ /(m ³ ·h) · 10 ⁴	%
ungebraucht	55	7.1 (100 h)	0,020
a) 1000 h/ 250-400°C	36	3.1 (170 h)	0,040
a) 1000 h/ 600°C	34	3.7 (170 h)	0,036
b) 4150 h/ 400°C	47	3,0 (250 h)	0,12
b) 4150 h/ 600°C	38	2.5 (350 h)	0,025

Tabelle 2.3 Standard Aktivitätstests (SAT) für den Hochtemperatur-Methanisierungs-Katalysator MCR-2X (HTAS) nach unterschiedlichen Einsätzen;

- a) bei Kernforschungsanlage JÜlich (NFE)
- b) bei Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff (NFE)
mit 2 Zwischenregenerierungen (H₂)

Metha IV/27

Katalysator: A4

aus UK-Versuch 4150 h, Austritt

p = 30 bar

SV_{ges} = 10000/h

m_{Kat} = 1.6 g

l_R = 0.004 m

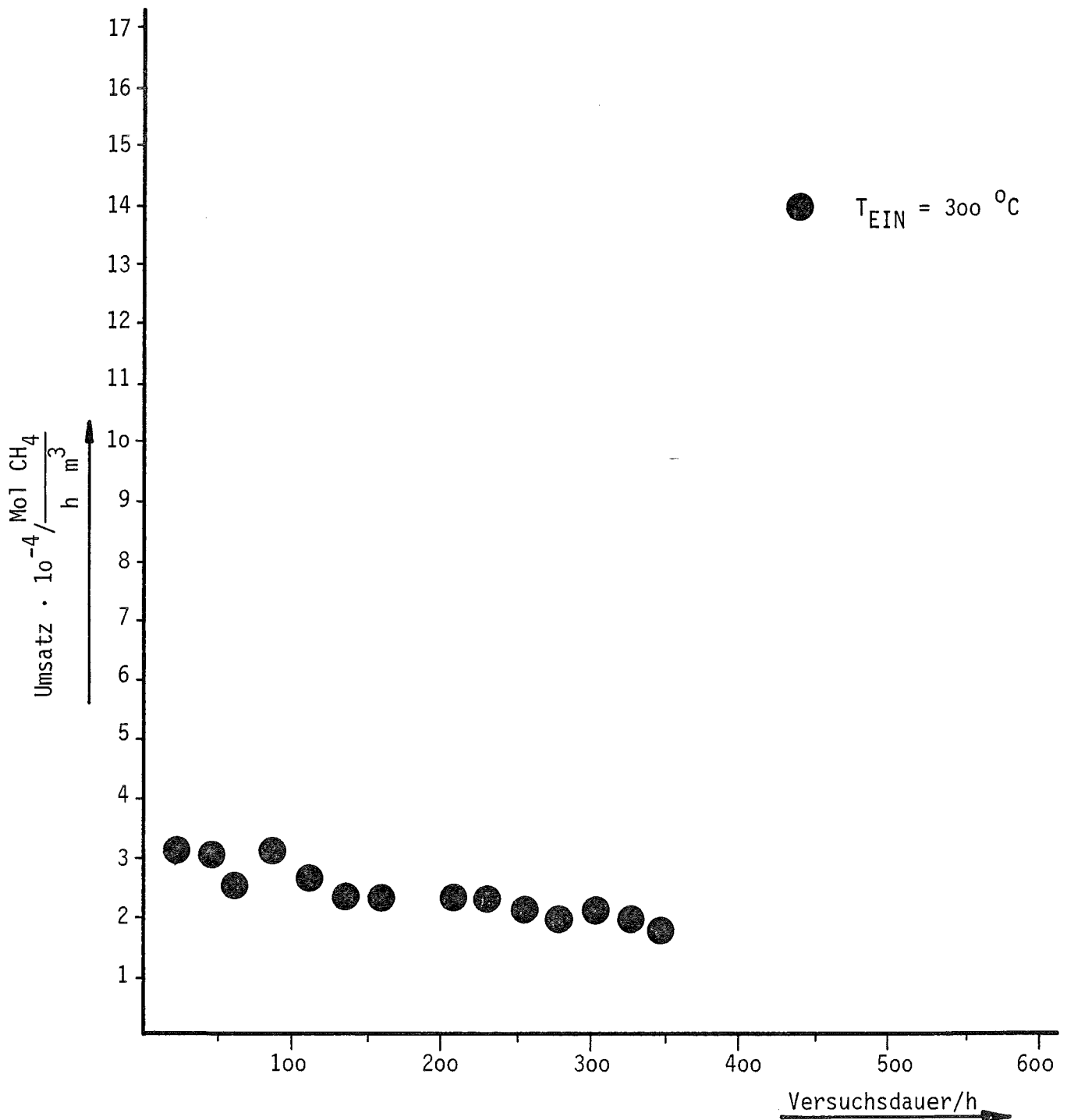


Bild 2.1: Umsatz als Funktion der Einsatzzeit (SAT)

Metha II/28

Katalysator A4A

Frisch

$p = 30 \text{ bar}$

$SV_{\text{ges}} = 10000/\text{h}$

$l_R = 0.005 \text{ m}$

$m_{\text{Kat}} = 1.5 \text{ g}$

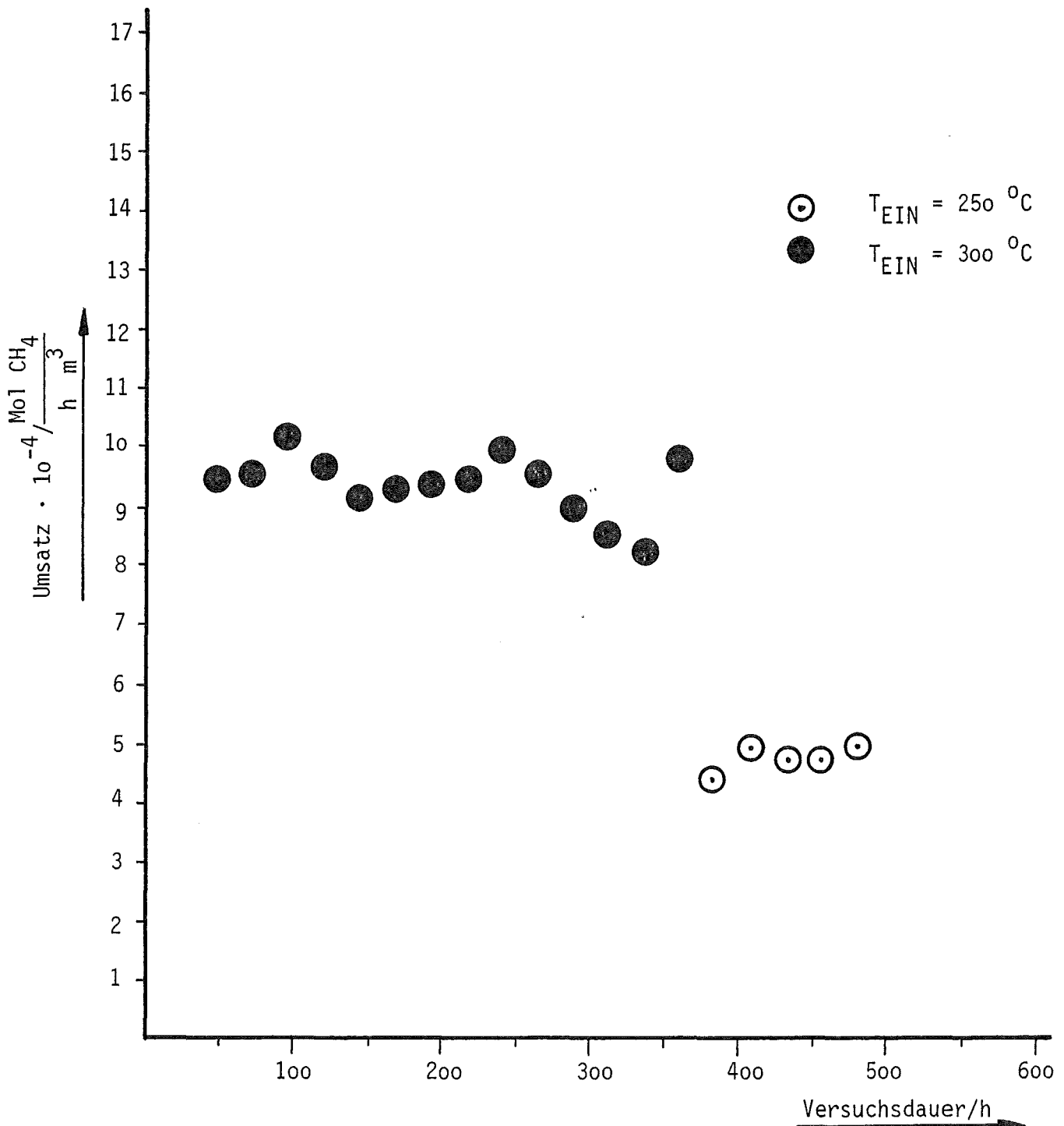


Bild 2.2: Umsatz als Funktion der Einsatzzeit (SAT)

Metha III/28

Katalysator A4A

aus R 102 (3/79)

Reaktionszone

$p = 30 \text{ bar}$

$SV_{\text{ges}} = 10000/\text{h}$

$l_R = 0.005 \text{ m}$

$m_{\text{Kat}} = 1.5 \text{ g}$

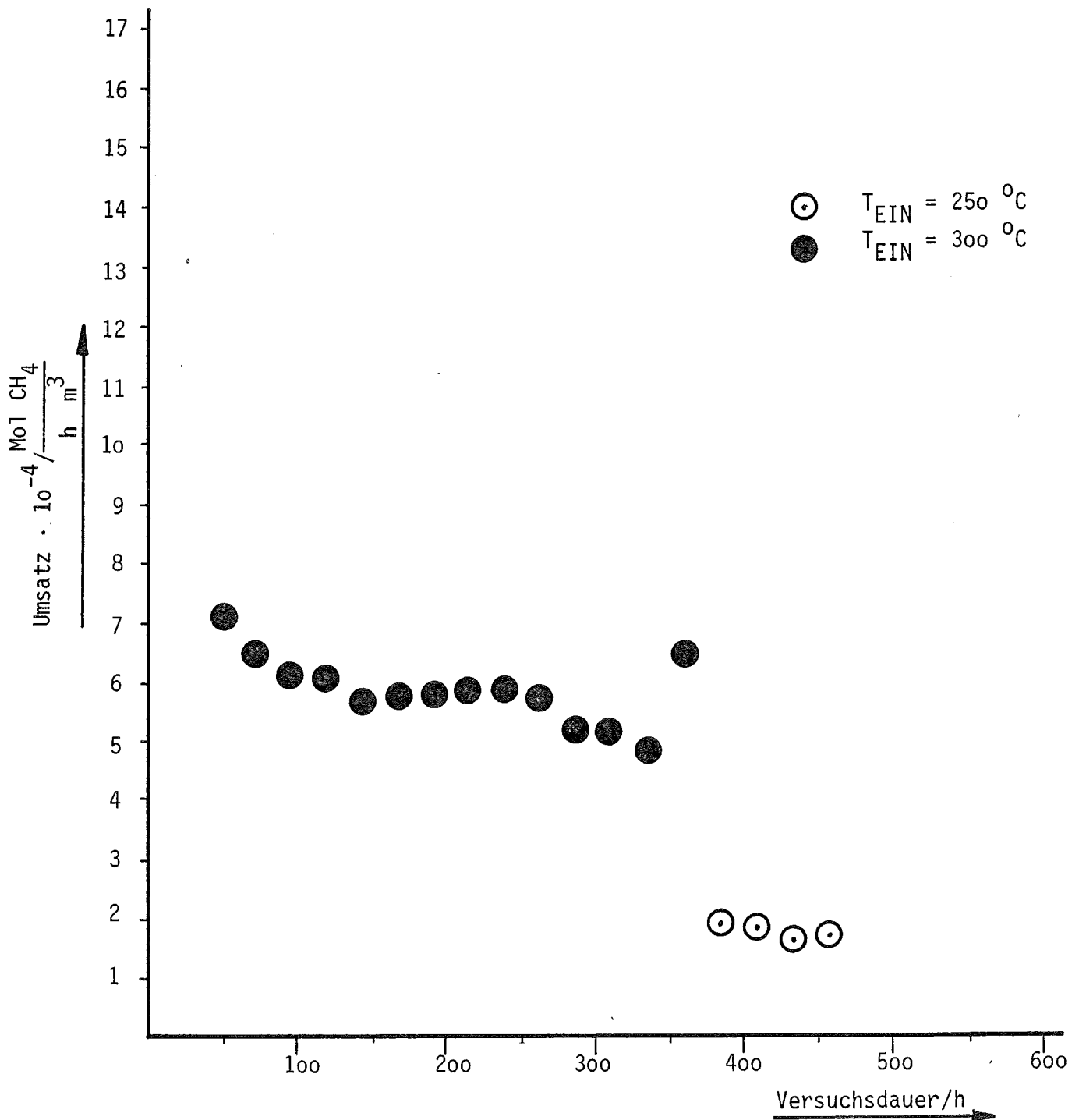


Bild 2.3: Umsatz als Funktion der Einsatzzeit (SAT)

2.4 Test am Katalysator C6

Vom Institute of Gas Technology (IGT) wurde bei einer Diskussion mit A. Lee im Dezember 1978 der Katalysator C6 ~~der Firma Girdler~~ für den Einsatz bei NFE empfohlen. *des I.G.T. Girdler*

Dieser Katalysator war beim IGT bei 260-620 °C und 70 bar getestet worden. Es wurde festgestellt, daß oberhalb 520 °C die Aktivität schnell abnimmt auf einen Wert, der 50% der bei 280 °C vorliegenden Aktivität entspricht. Wasserdampf beeinflußt stark den Umsatz in Richtung abnehmender Aktivität.

Beim Einsatz dieses Katalysators im Integral-Versuch MI/14 des IRB (siehe Bild 2.4 und 2.5 im Temperaturbereich $250 \leq T \leq 620^\circ\text{C}$) wurde ein deutlicher Aktivitätsabfall mit einer Verschiebung der Reaktionszone in einem fast 700stündigen Versuchsbetrieb sichtbar. Eine Katalysatoranalyse machte deutlich, daß der Schwefelgehalt und Kohlenstoffgehalt des Katalysators nicht wesentlich gestiegen war und die BET-Oberfläche nahezu konstant blieb.

Katalysatoranalyse:

	frisch	I/14 Reaktionszone	600°C-Zone
BET $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	22.2	22.2	20.8
S %	0.065	0.08	0.08
C %	0.762	0.94	0.28

Auf SAT wurde vorläufig verzichtet, da der Aktivitätsverlust des Katalysators im Integralversuch bereits sehr deutlich war, und die vorhandenen Kapazitäten im Berichtszeitraum ausgelastet waren.

Metha I/14

Katalysator C6 (Girdler)

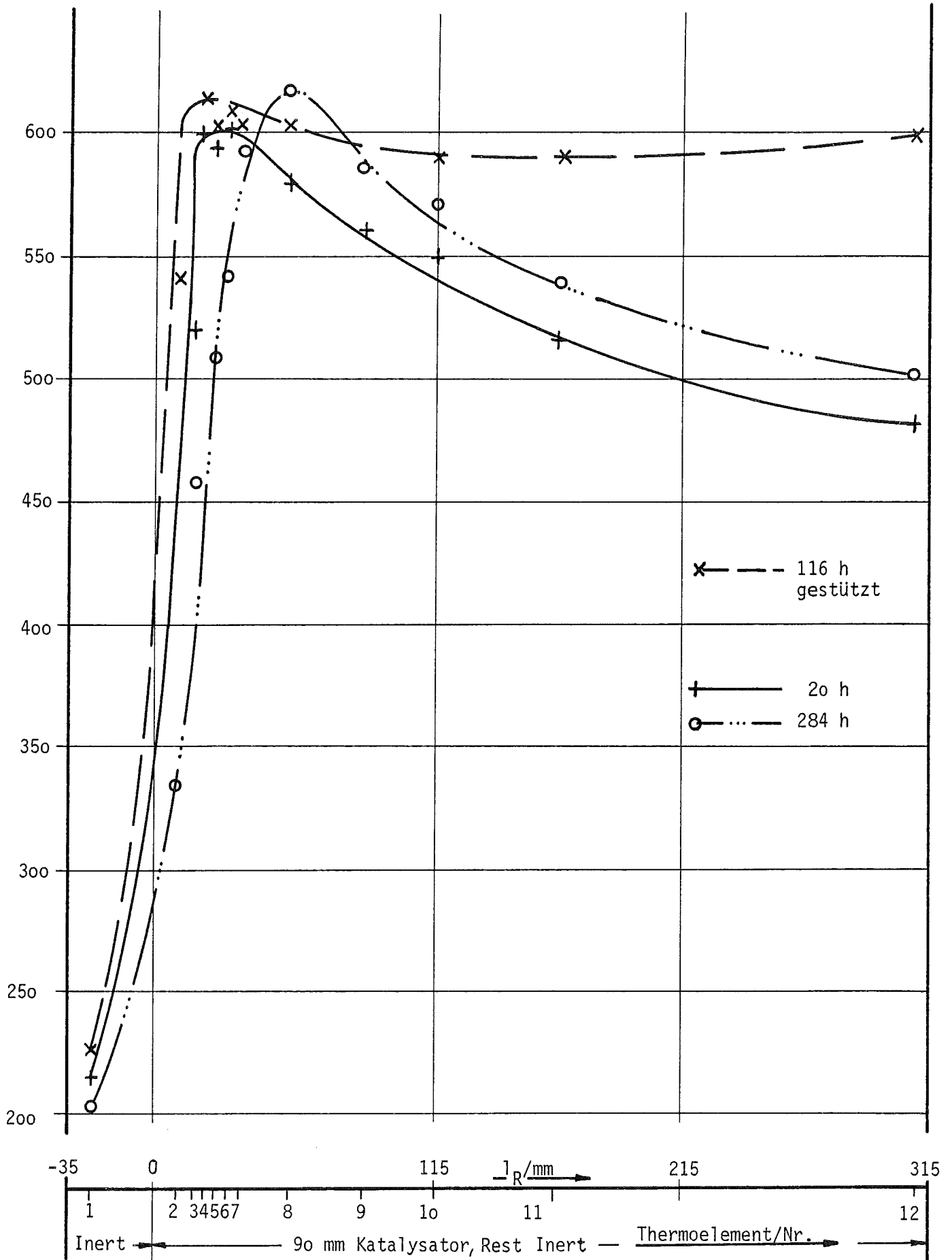


Bild 2.4: Temperaturverlauf im Integralreaktor

Metha I/14 (2)

Katalysator C6 (Girdler)

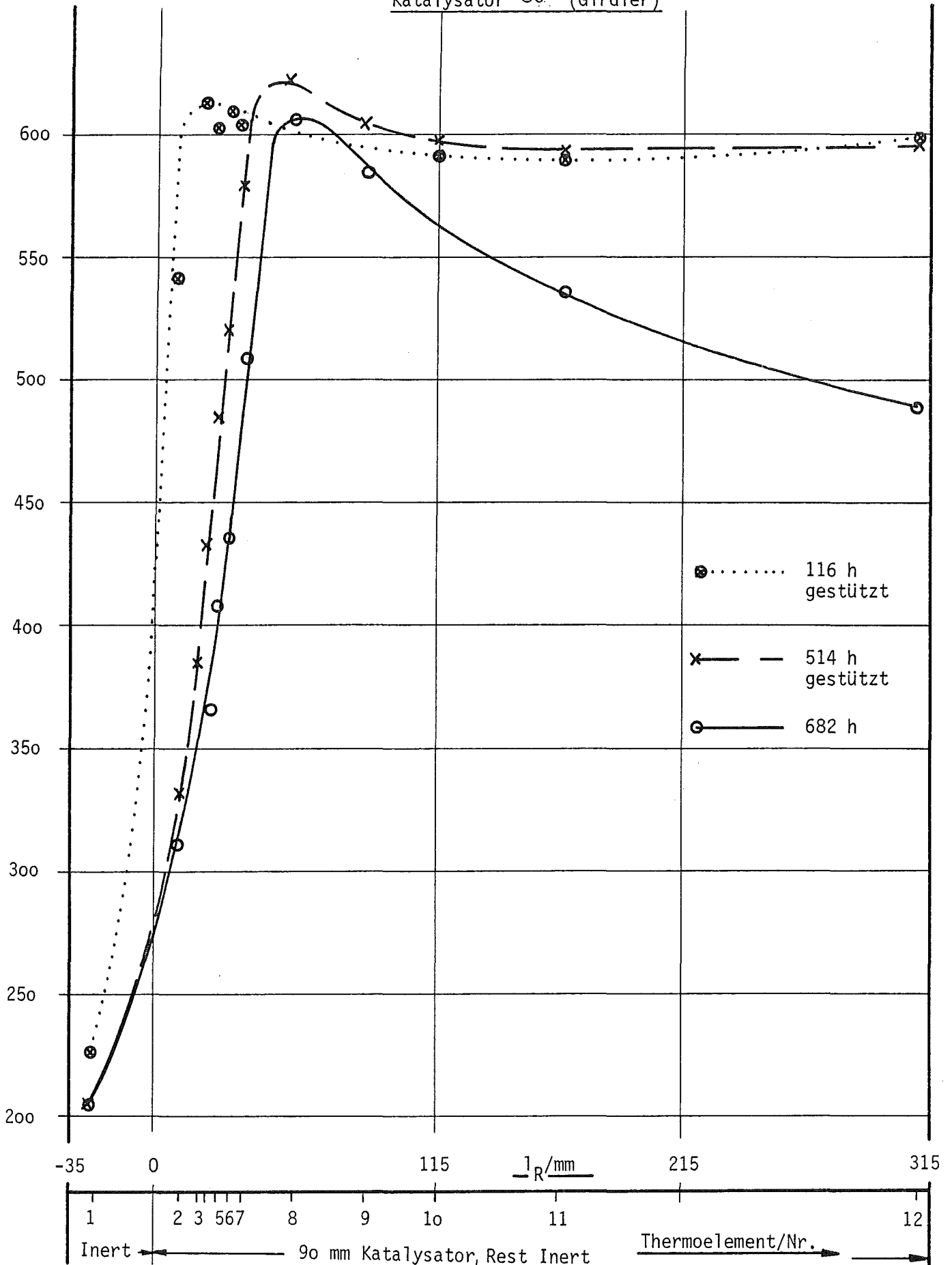


Bild 2.5: Temperaturverlauf im Integralreaktor

2.5. Test am Katalysator H2

Die Untersuchung des Katalysators erbrachte im Integralexperiment I/13 bei $300 \leq T \leq 630^\circ\text{C}$ in einer Betriebszeit von über 800 h eine deutliche Desaktivierung und Wanderung der Reaktionszone (siehe Bild 2.6). Nach dem Katalysatorausbau war der Katalysator bei größerem Staubanteil im wesentlichen fest. Die Katalysatoranalyse erbrachte die folgenden Ergebnisse:

		frisch	I/13 Reaktionszone	600°C-Zone	600°C-Zone	550°C-Zone
BET	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	144	95	91	91	94
S	%		0.02	0.01	0.01	-
C	%		0.62	0.05	0.09	-
Ni	%		18.2	17.8	18	18

Die Angaben für S, C und Ni wurden vom Hersteller gemacht. Eine Diskussion der Ergebnisse mit dem Hersteller ist vorgesehen.

In parallel laufenden Standardaktivitätstests wurden eine bei 500°C vor-reduzierte Probe und eine Probe aus dem Integralversuch MI/13 - Zone 3 - untersucht. Der frische, nur reduzierte Katalysator hatte eine höhere Anfangsaktivität, die dann sehr schnell nachließ (siehe Bild 2.7). Der bereits in MI/13 eingesetzte Katalysator zeigte anfangs eine geringere Aktivität, desaktivierte dann etwas langsamer (siehe Bild 2.8). Der schnelle Aktivitätsverlust läßt sich mit der mangelhaften mechanischen Stabilität erklären, die der Katalysator auf diesem niedrigen Temperaturniveau zeigt; beide Proben waren nach dem Versuch fast vollständig zerfallen und aus dem Reaktorbett ausgetragen. Nachuntersuchungen waren daher nicht möglich.

Metha I/13

Katalysator H2

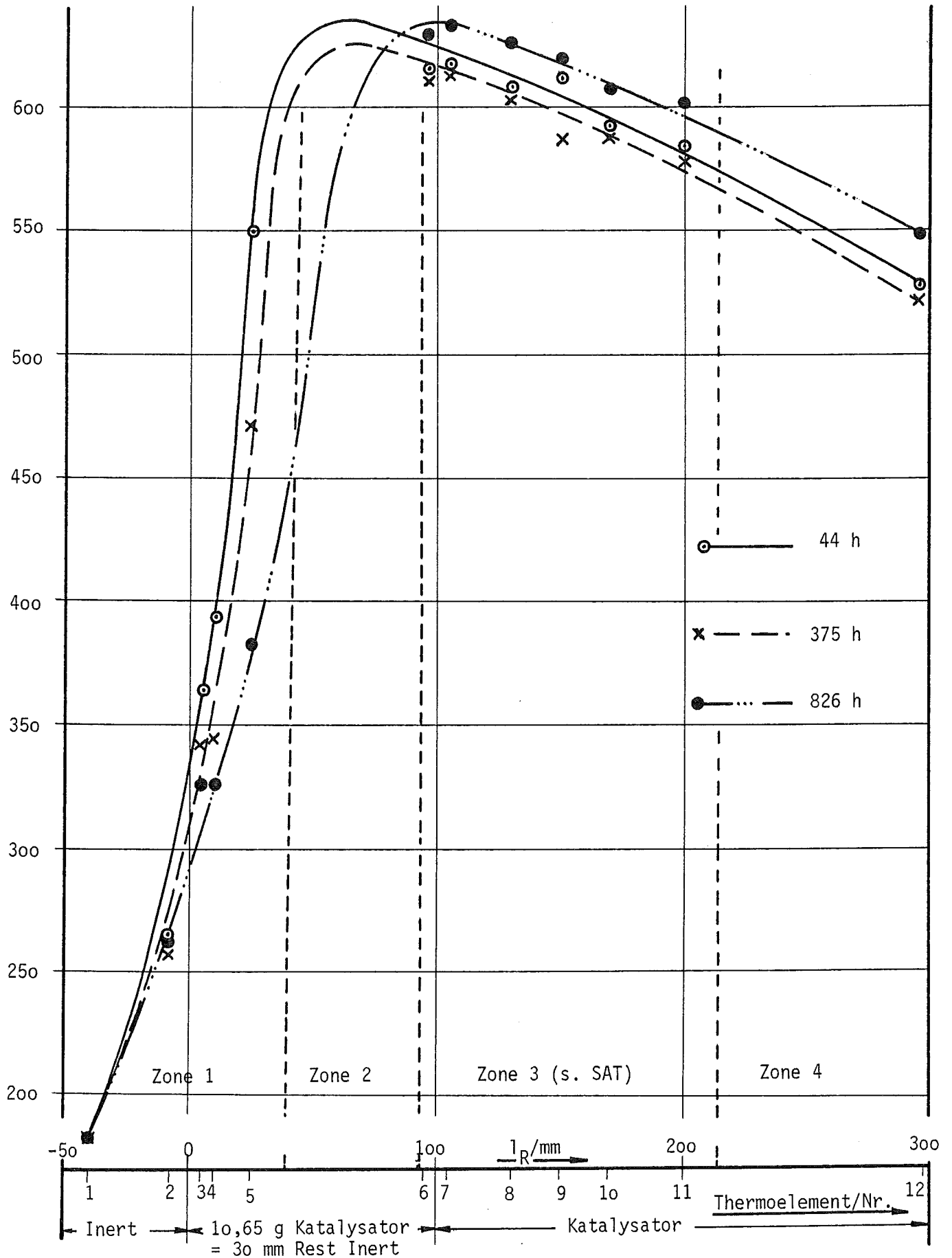


Bild 2.6: Temperaturverlauf im Integralreaktor

Metha III/27

Katalysator H2

bei 500 °C vorreduziert

P = 30 bar

SV_{ges} = 10000/h

m_{Kat} = 0.8 g

l_R = 0.005 m

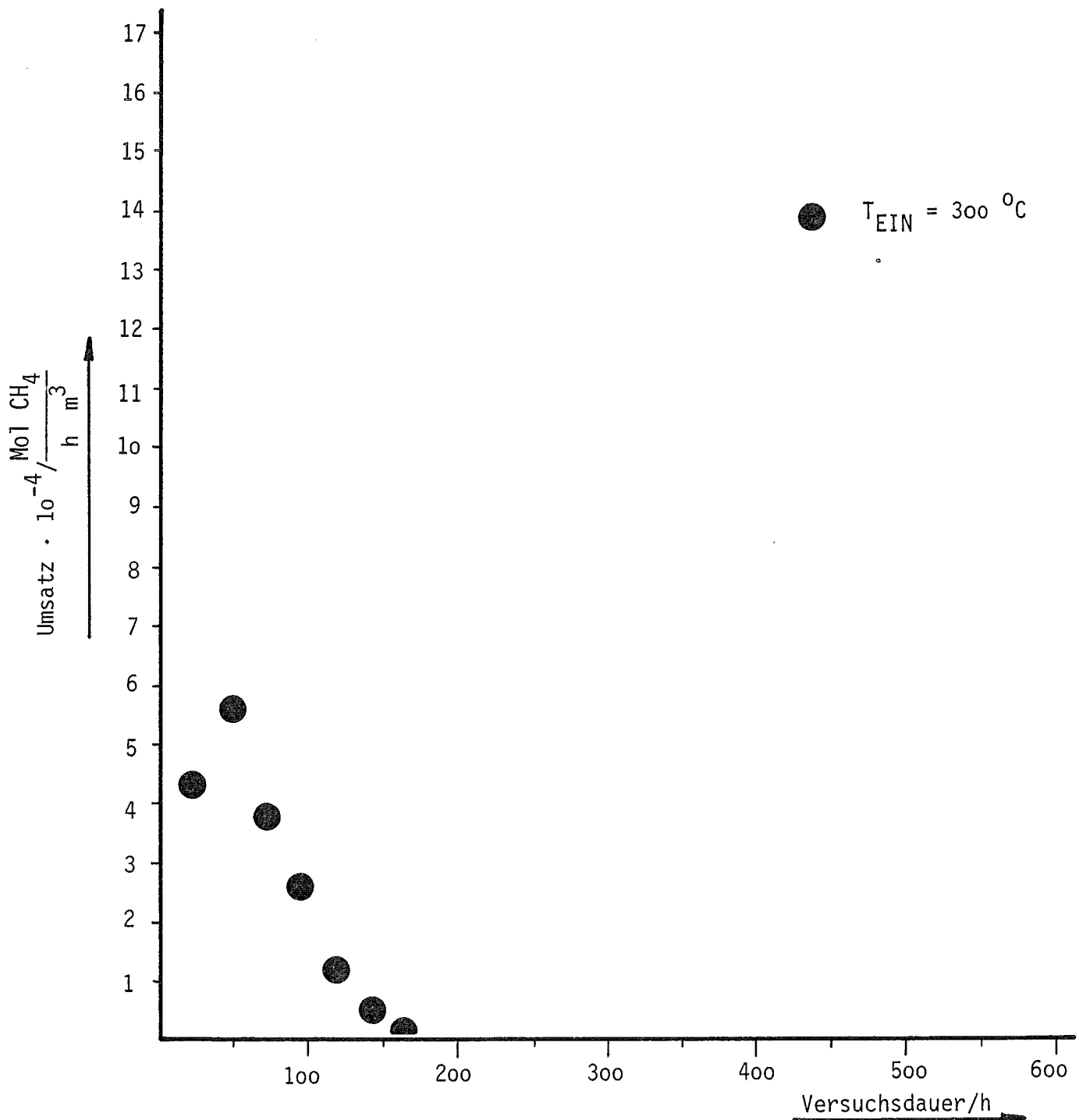


Bild 2.7: Umsatz als Funktion der Einsatzzeit

Metha II/27

Katalysator H2

aus MI/13, Zone 3

$p = 30 \text{ bar}$

$SV_{\text{ges}} = 10000/\text{h}$

$m_{\text{Kat}} = 0.8 \text{ g}$

$l_R = 0.005 \text{ m}$

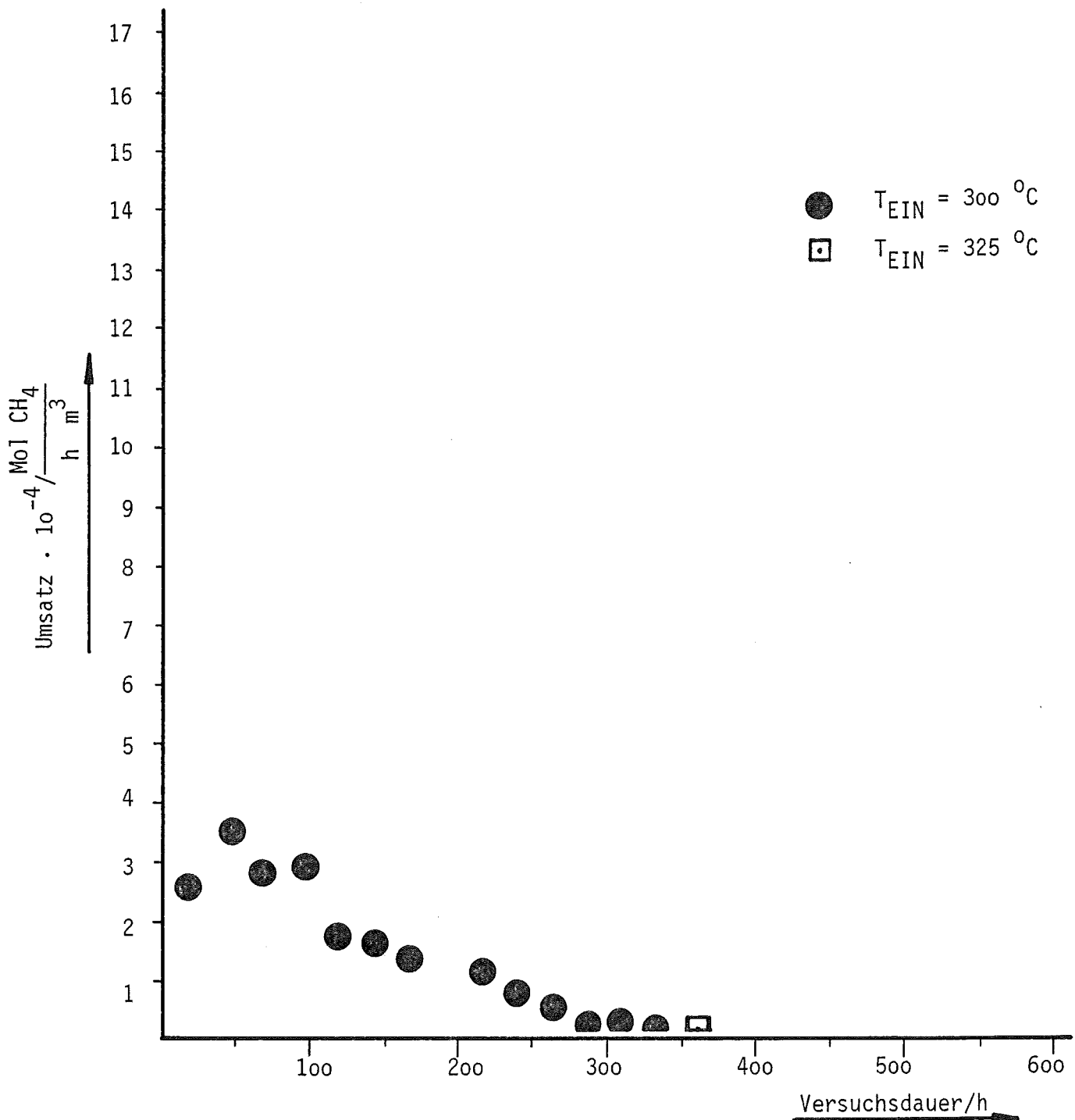


Bild 2.8: Umsatz als Funktion der Einsatzzeit

2.6 Test am Katalysator Projekt No.-1085

Im zurückliegenden Halbjahr (II/78) wurde für die im NATO Projekt No. 1085 entwickelten Katalysatoren eine stabile Aktivität ($300 \leq T \leq 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) bei unzureichender mechanischer Festigkeit ermittelt. Im Halbjahr I/79 konnten in Delft und Bradford Katalysatoren mit verbesserter mechanischer Festigkeit entwickelt werden, die in II/79 dem IRB für weitere Untersuchungen übergeben werden.

Bei einem Besuch der Universität Bradford wurde Mitarbeitern des IRB die Handhabung der Thermowaage bei der Ermittlung und Beurteilung von Katalysatoreigenschaften vorgestellt. Es zeigte sich, daß diese Untersuchungsmethode gut reproduzierbare Ergebnisse bei der Beurteilung des Reduktions-, Oxidations- und Passivierungsverhaltens eines Katalysators liefert. Irreversible Katalysatorschäden lassen sich ebenso ermitteln, wie Reduktionsoptima in Bezug auf Reduktionsdauer und Temperaturniveau.

2.7 Nachuntersuchungen an Katalysatoren zur Methanisierung

Schwerpunkte der Arbeiten zur Nachuntersuchung von Katalysatoren bildeten auch in diesem Berichtszeitraum die Experimente zur H_2 -Chemisorption und die Bestimmung der Gesamtoberfläche durch N_2 -Adsorption nach der Einzelpunktmethode.

Obwohl die Apparatur zur Bestimmung der Ni-Oberfläche durch H_2 -Chemisorption seit Anfang 1979 einsatzbereit ist, haben die Versuche bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. So ist die Streuung der Meßpunkte, aus denen die Chemisorptionsisotherme konstruiert wird, noch erheblich, die Existenz systematischer Fehler ist eindeutig erkennbar, doch ihre Ursache ist bisher unbekannt. Die systematische Einkreisung der Fehlerursachen wurde darüber hinaus durch zahlreiche Defekte an wichtigen Komponenten wie Hg-Diffusionspumpe, Druckmeßgerät, Ofenregelung u.a. erschwert. Längere Reparaturpausen im Versuchsprogramm konnten dazu verwendet werden eine automatische Nachfüllvorrichtung für flüssigen Stickstoff zur Versorgung der Kühlbehälter zu erstellen. Die Vorrichtung erleichtert die Versuchsführung erheblich, da nun die Versuchsbedingungen über Nacht konstant gehalten werden können. Sobald die Reparatur des Druckmeßgerätes - inzwischen dauert sie schon länger als 10 Wochen - erfolgt ist, werden wir bemüht sein, aktuelle Proben in das Versuchsprogramm aufzunehmen, sofern nur die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sichergestellt werden kann.

Ohne Priorität, aber begünstigt durch die Zwangsunterbrechungen bei der H_2 -Chemisorption, konnten einige Arbeiten am Gravimat durchgeführt werden. Zum einen wurden die beiden Dewar-Gefäße zur Kühlung der Probe ebenfalls an die automatische Nachfüllvorrichtung für flüssigen Stickstoff angeschlossen, damit das Meßprogramm auch über Nacht fortgesetzt werden kann. Zum anderen konnte der Anschluß an den Laborrechner begonnen werden, doch sind hier noch grundsätzliche Probleme der Datenübertragung

zu bewältigen, allerdings ohne daß dadurch andere Arbeiten behindert wurden.

Mit dem Areameter (Bestimmung der Gesamtoberfläche durch N_2 -Adsorption nach der Einpunktmethode) wurden an ca. 35 Katalysatorproben etwa 200 Einzelmessungen durchgeführt. Dabei handelte es sich in vielen Fällen offenbar um sehr heterogenes Material, da die an Teilproben erhaltenen Resultate manchmal um bis zu 40% differierten, wohingegen die Wiederholbarkeit besser als 1% ist. Das Areameter mußte im Berichtszeitraum einer umfangreichen Wartung unterzogen werden, die auch eine langwierige Reparatur der Ausheizvorrichtung einschloß. Der Aufbau eines Ofens, in dem die Proben unter Schutzgas ausgeheizt werden, konnte im Berichtszeitraum wegen extrem langer Lieferzeiten noch nicht abgeschlossen werden.

3. Zu Programmpunkt 3.4

Technische Versuche zur Methanspaltung und Methanisierung (EVA I/ADAM I)

3.1 Arbeiten an EVA I

An der EVA I wurden im 1. Halbjahr 1979 drei Versuchsreihen durchgeführt. Während die erste Versuchsreihe im Zusammenhang mit der Inbetriebnahme der Anlage ADAM I stand, wurde in zwei Versuchsläufen das Duplex-Rohr untersucht.

3.1.1 Dauerbetrieb mit Dreirohrbündel (14.2.-3.4.79)

Während eines 3wöchigen Dauerbetriebes lieferte die EVA I eine gleichbleibende Produktgasmenge konstanter Zusammensetzung. Dazu war die EVA I mit dem bereits früher untersuchten Dreirohrbündel bestückt worden. Bei den relativ kleinen Raumgeschwindigkeiten in den 3 Spaltrohren und den großen wärmeaustauschenden Flächen, konnte die Heliumtemperatur am Spaltrohr-Eintritt auf dem niedrigen Wert von 865 °C gehalten werden. Die konstant gehaltenen Prozeßgas-Bedingungen waren:

Erdgasmengenstrom:	183	Nm ³ /h
Wassermengenstrom:	395	kg/h
Ein- bzw. Austrittstemperatur der Katalysatorschüttung:	477	°C
	813	°C
C:H:O-Verhältnis: ca.	1:10,72:3,36	
Produktgas (trocken), mol%:	65,3 H ₂ , 11,2 CH ₄ , 9,6 CO, 9,3 CO ₂ 4,6 N ₂	
Druck des Produktgases:	28,1	bar

Während der Inbetriebnahmephase von ADAM I konnte auch die Realisierung eines geschlossenen Kreislauf-

betriebes von EVA I und ADAM I demonstriert werden. Der lange Versuchsbetrieb bei konstanten Betriebsbedingungen bot eine gute Gelegenheit zur Durchführung eines Versuchsprogramms zur Ermittlung des H_2 -Permeationsstromes durch die Spaltrohrwände vom Prozeßgas zum Heliumsystem der EVA I.

Methode und Resultate der Permeationsmessungen:

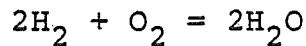
Obwohl der H_2 -Permeationsstrom in der EVA I aus meßtechnischen Gründen nicht direkt erfaßt werden kann, gelang es, eine Meßmethode zu erarbeiten, bei der auf indirekte Weise die H_2 -Permeationsrate recht genau ermittelt wird.

Dieses Meßverfahren beruht auf dem charakteristischen Systemverhalten, daß ein bestimmter konstanter H_2 -Zustrom in das Helium-System nach einer gewissen Anlaufzeit einen über mehrere Stunden oder Tage konstanten H_2 -Pegel P_{H_2} zur Folge hat und die Höhe dieses H_2 -Pegels vom H_2 -Zustrom abhängt.

Die Kenntnis dieser Abhängigkeit ermöglicht die Ermittlung der H_2 -Permeationsrate P . Zu diesem Zweck erhöht man den H_2 -Zustrom in das Helium-System mittels H_2 -Einspeisung in definierter Weise und mißt den dadurch hervorgerufenen weiteren Anstieg von P_{H_2} . Die dazu erforderlichen apparativen Einrichtungen sind in Bild 3.1 dargestellt.

Bild 3.2 zeigt an einem Beispiel die einzelnen Schritte bei der Durchführung dieser indirekten Meßmethode.

1. Zunächst wird mittels O_2 -Einspeisung der im Helium vorhandene Wasserstoff, der möglicherweise noch einen nicht-stationären, noch nicht abgebauten Anteil P_0 , z.B. von einer vorangegangenen H_2 -Einspeisung, enthält, durch die Reaktion

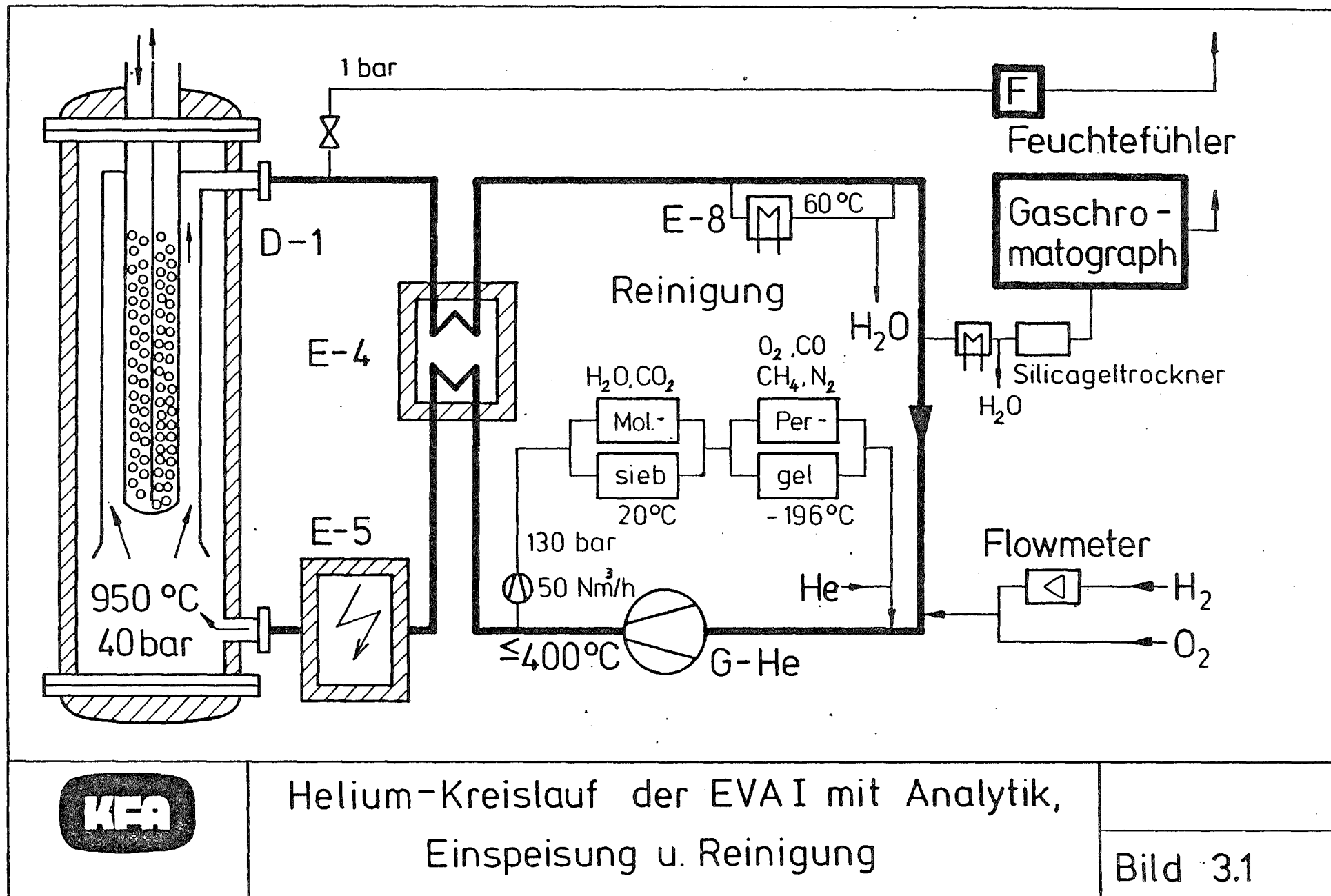


zu Wasser oxidiert. Dadurch ist sichergestellt, daß die Höhe des sich anschließend stationär einstellen- den H_2 -Pegels nur durch die momentan vorhandenen H_2 -Zuströme bestimmt wird.

2. Nach einigen Stunden stellt sich ein konstanter H_2 -Pegel von ca. 0,2 mbar ein.
3. Zusätzliche Dauereinspeisung eines zunächst niedrigen H_2 -Stromes von 0,6 Nl/h führt sehr rasch zu einem leicht erhöhten wiederum konstanten H_2 -Pegel. Weitere stufenweise Erhöhung des H_2 -Einspeisestromes E hat einen ebenfalls stufenweisen Anstieg von P_{H_2} zur Folge.

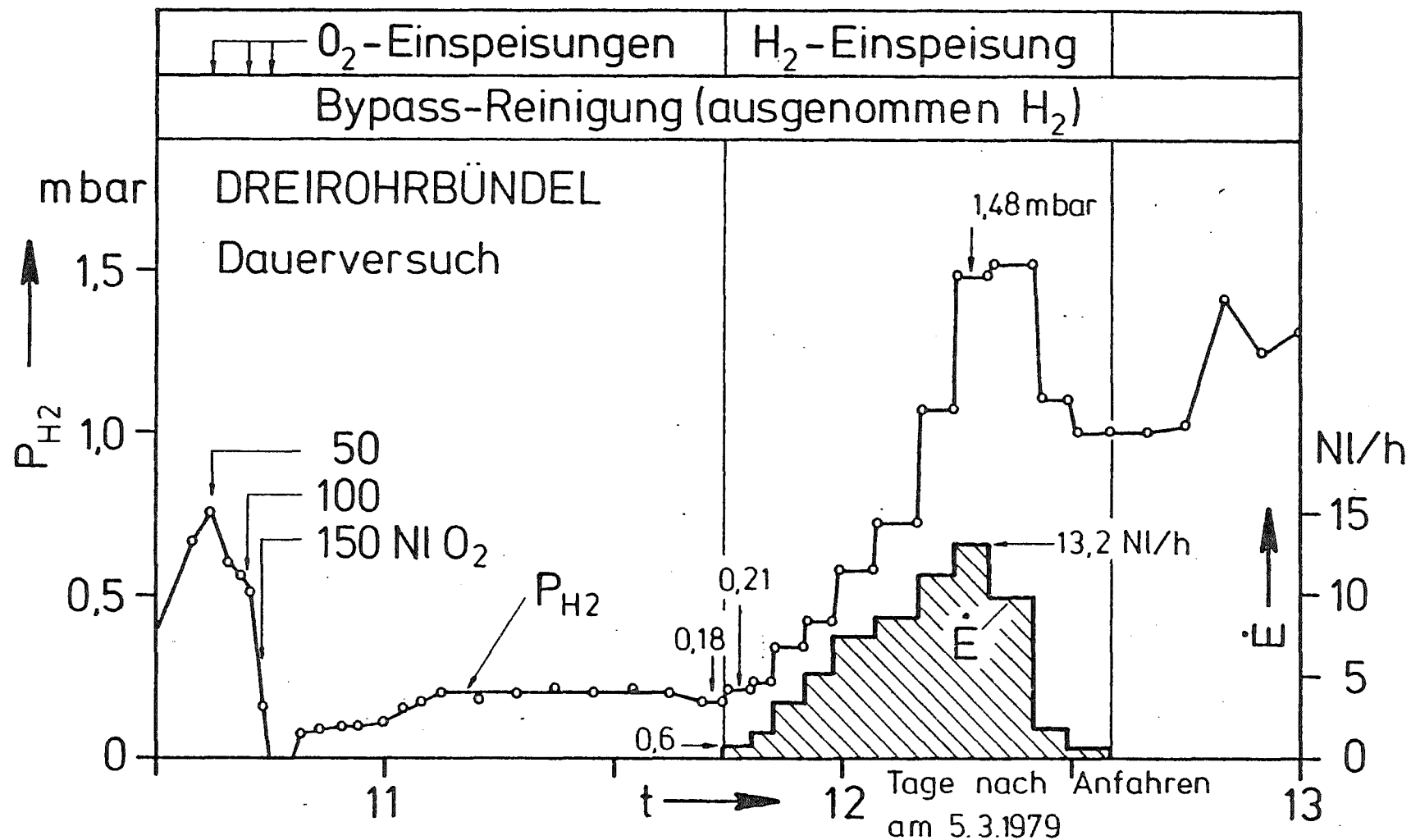
Die gemessene Abhängigkeit des H_2 -Pegels vom H_2 -Einspeisestrom, dargestellt in Bild 3.3, erlaubt nun die Ermittlung des H_2 -Permeationsstromes P durch Extrapolation. Die stationären Werte des H_2 -Pegels P_{H_2} sind in einem genügend weiten Bereich linear vom Einspeisestrom E abhängig, so daß eine Rückextrapolation auf H_2 -Zustrom Null mit großer Genauigkeit möglich ist. Wie frühere Untersuchungen gezeigt hatten, wird der Anteil störender H_2 -Quellen am H_2 -Zustrom ca. 2 Wochen nach Beginn eines Versuchs vernachlässigbar klein. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß, wie Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, die Fremdgaskonzentrationen im Helium bis auf H_2 und H_2O bei kontinuierlichem Reinigungsbetrieb bis zum Versuchsende auf Werte von zum Teil weit unter 1 mbar sanken.

Bei Kurve 4 in Bild 3.3 wurde keine O_2 -Einspeisung vorgenommen. In diesem Fall kann infolge Nichtberücksichtigung eines offensichtlich vorhandenen H_2 -Grundpegels P_0 lediglich die Aussage $P < 6,9$ Nl/h gemacht werden.



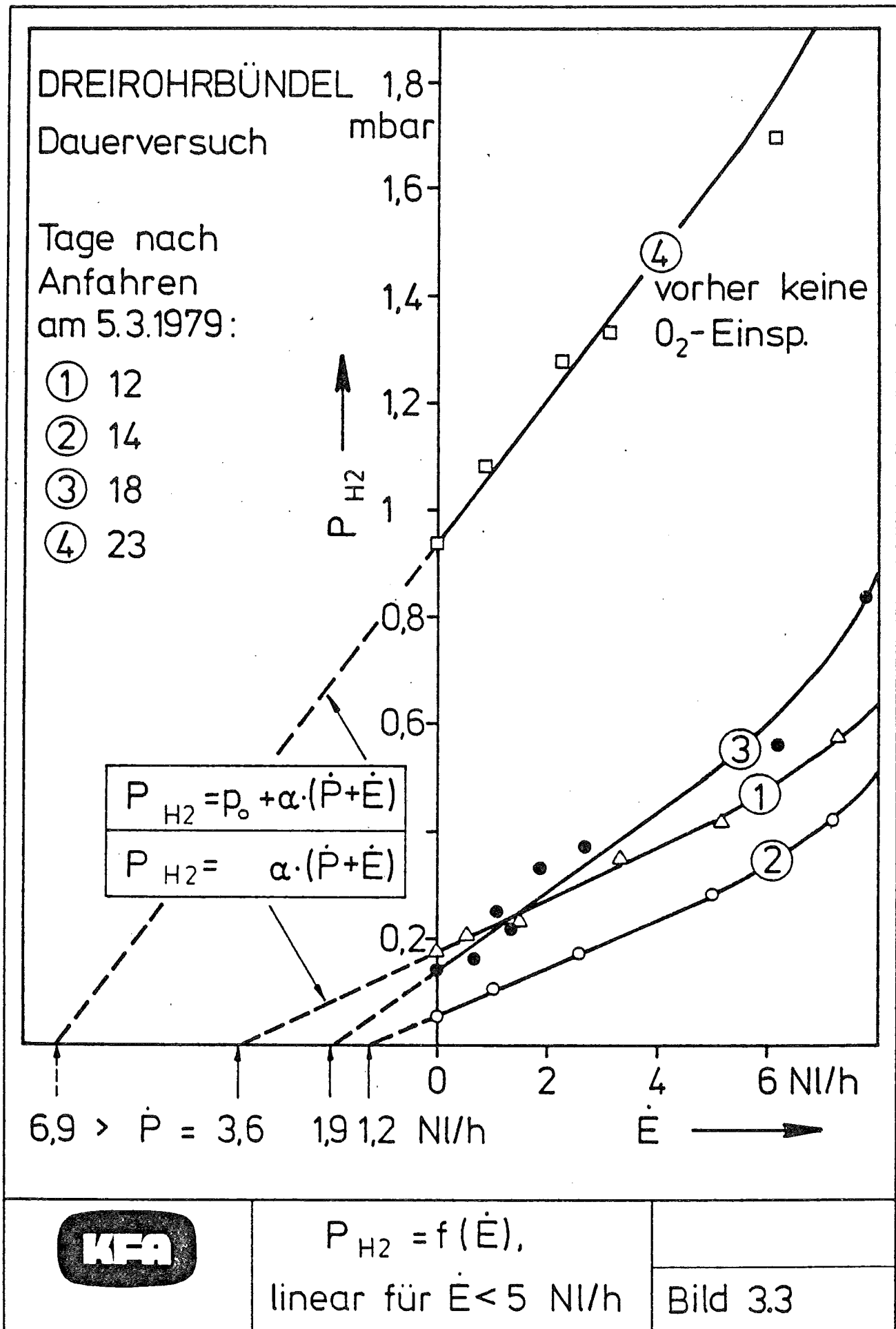
Helium-Kreislauf der EVA I mit Analytik,
Einspeisung u. Reinigung

Bild 3.1



Einfluß eines H_2 -Einspeisestroms \dot{E} auf
 den H_2 -Partialdruck P_{H_2}

Bild 3.2



Tage nach Anfahren am 5.3.1979	Partialdrücke mbar						
	H ₂	O ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
1	55	0,7	240	4,5	7,0	1,4	2,6
14	2,2	< 0,003	240	< 0,003	1,0	0,03	< 0,005
28	2,3	< 0,003	240	< 0,003	0,9	0,05	0,3



Helium-Verunreinigungen bei
4-wöchigem Dauerbetrieb

Tabelle 3.1

Diese Meßmethode mit zusätzlicher O₂-Einspeisung führt zu Resultaten mit Fehlerbreiten von ca. $\pm 30\%$ und stellt somit ein befriedigendes Ergebnis dar.

3.1.2 Untersuchung des Duplex-Rohres

3.1.2.1 Versuchsvorhaben

Aufgrund eines Vertrages zwischen KFA und GE sollte ein doppelwandiges Spaltrohr auf seine verfahrenstechnische Verwendbarkeit in einer Nuklearen-Prozeßwärme-Anlage untersucht werden. Das in Bild 3.4 schematisch dargestellte Duplex-Rohr wurde nach langen Verzögerungen im März 1979 angeliefert und nach Abschluß der Versuche am 29. Juni wieder an GE zurückgeschickt. Fertigung und Materialfragen werden von GE bearbeitet. Die beiden aus Incoloy 800 H gefertigten Rohre wurden nach aufwendiger Vorbehandlung durch Explosionsverformung des Innenrohres so verformt, daß der Spalt zwischen beiden Rohren hinreichend klein wurde. Dieser Spalt, der laut Angaben von GE eine mittlere Weite von 76 μm haben soll, muß so weit sein, daß die Rohre sich gegenseitig verschieben können. Andererseits ist wegen der schlechten Wärmeleitung im gasgefüllten Spalt ein besonders enger Spalt zu fordern. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß ein tragbarer Kompromiß gefunden wurde. Verbesserungen wären nur durch wesentlich aufwendigere Fertigungsverfahren zu erreichen.

Das Versuchsvorhaben umfaßte folgende Aufgaben:

1. Untersuchung von Wärmeaustausch und Stoffumwandlung bei der heterogen katalysierten Methanreformierung bei äußerer Beheizung mit heißem Helium.

2. Überwachung des Kontrollspaltes (zwischen Innen- und Außenrohr) hinsichtlich Gasspuren und Geometrieänderungen.
3. Messung der H_2 -Permeation durch die innere Rohrwand.

3.1.2.2 Versuchsdurchführung

Einen schematischen Aufbau der Teststrecke zeigt Bild 3.5. Tabelle 3.2 enthält die wichtigsten Abmessungen. Die Meßebenen 1-4 sind jeweils mit 2 Thermoelementen an folgenden Positionen bestückt: Im Helium-Ringspalt, an der äußeren Rohroberfläche, in der Schüttung und in der Rückführung. Außerdem erfolgt jeweils über ein in die Schüttung eingebrachtes Röhrchen die örtliche Gasprobenentnahme und Druckmessung. Über den unteren Anschlußstutzen wird das Spülgas dem Kontrollspalt zugeführt und über den oberen abgeführt.

Tabelle 3.3 zeigt das durchgeführte Versuchsprogramm. Das bei der 2. Versuchsserie überstrichene Parameterfeld ist in Bild 3.6 graphisch dargestellt. Angesichts des geringen Wärmebedarfs des relativ kleinen Duplex-Rohres können - bei Einhaltung einer Heliumtemperatur von 950° an Meßebene 4 und kleinen Helium-Massenströmen - im Elektroerhitzer der EVA I kritische Temperaturverhältnisse auftreten. Daher wurde, um auf jeden Fall ein Testprogramm abwickeln zu können, zunächst mit max. Heliummassenstrom gefahren. So konnte, bei vorgegebenen Prozeßgasbedingungen an Meßebene 1 und 4, aufgrund des geringen Abfalls der Heliumtemperatur und des verbesserten Wärmeübergangs auf der Heliumseite eine niedrigere Heliumtemperatur an Meßebene 4 und damit auch im Elektroerhitzer erreicht werden.

In der oberen Zeile 1a sind die Nummern der Meßpunkte angegeben, die in der ersten Versuchsreihe planmäßig durchgeführt wurden. Nachdem bereits 6 Meßpunkte unter stationären Betriebsbedingungen erfaßt worden waren, trat eine schwere Betriebsstörung ein. Die Speisewasserpumpe für das Prozeßgassystem stellte trotz laufenden Motors die Förderung vollständig ein. Da die Sicherheitsschaltung auf diesen Fall nicht eingestellt, und die Betriebsmannschaft die Störung erst nach ca. 10 Minuten bemerkte, war es zu spät. Die schlagartige Erhöhung des Druckabfalls über der Katalysatorschüttung wurde zunächst auf Rußbildung zurückgeführt. Alle Versuche, den vermeintlichen Ruß durch die heterogene Wassergasreaktion, Hydrierung oder Oxidation zu entfernen, brachten nicht den erwünschten Erfolg. Der Druckverlust blieb praktisch unverändert hoch.

Trotzdem wurde bei einem extremen Druckverlust in der Schüttung von ca. 15 bar ein Meßpunkt wiederholt aufgenommen. Nach dem Ausbau der Versuchsstrecke wurde in der Katalysatorschüttung kaum Ruß gefunden. Allerdings waren die Raschigringe besonders an der Oberfläche der Schüttung in bis zu 2 mm große Bruchstücke zerbrochen. In ca. 1 Meter Tiefe wurde praktisch kein Katalysatorbruch mehr festgestellt. Somit drängt sich folgende Hypothese auf:

1. Die Versuche, den Ruß zu entfernen, waren erfolgreich, führten aber nicht zur Abnahme des hohen Druckverlustes.
2. Bei der Spülung des Rohres mit N_2 unter Zugabe geringer Mengen O_2 ist keine nennenswerte Menge CO bzw. CO_2 gefunden worden und auch keine Änderung im Druckverlust erfolgt. Mithin hat der O_2 -Einsatz die Zustände, die zur Druckverlusterhöhung führten, nicht verändert.

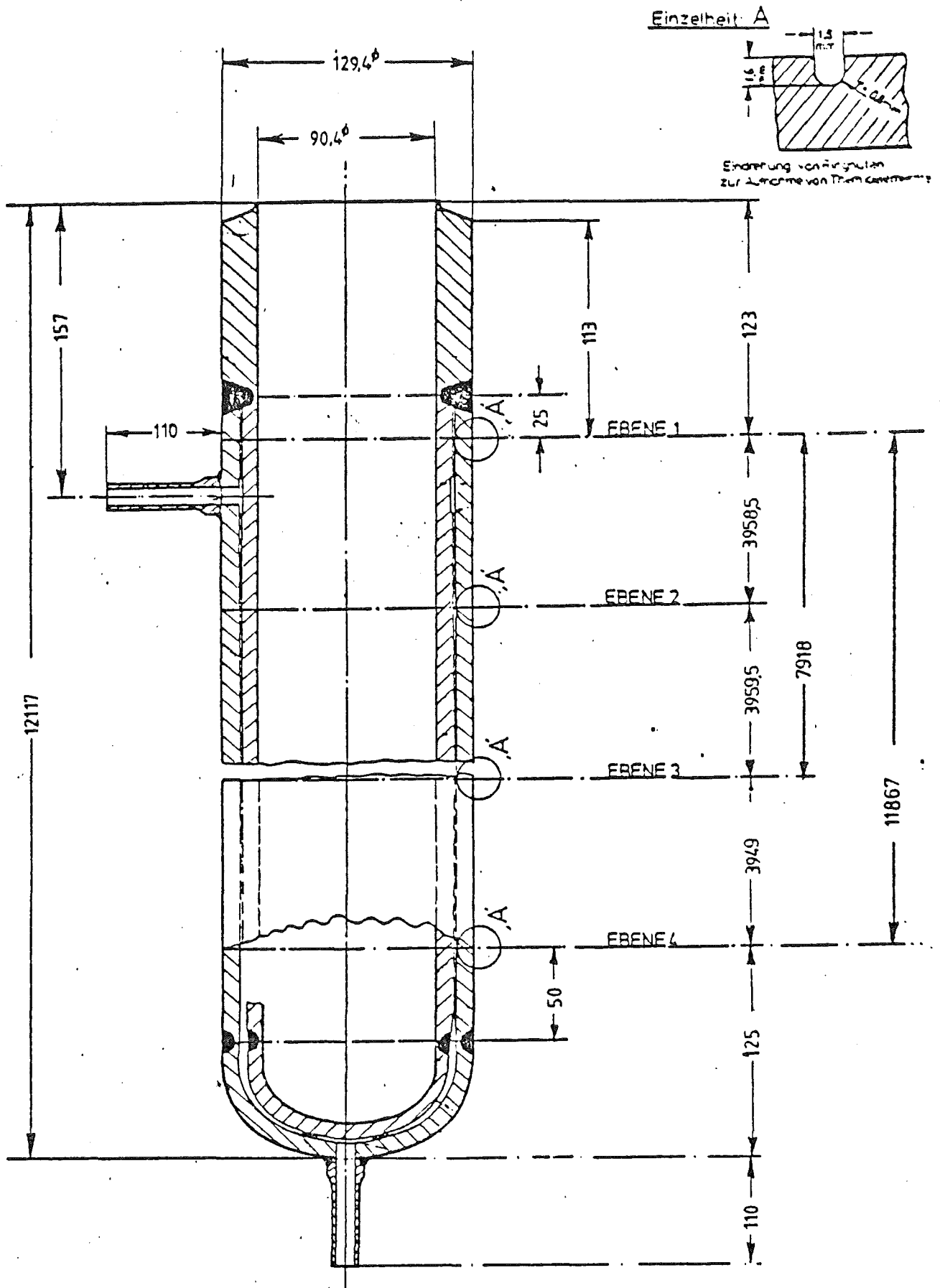


Bild 3.4 DUPLEX-Rohr (schematisch)

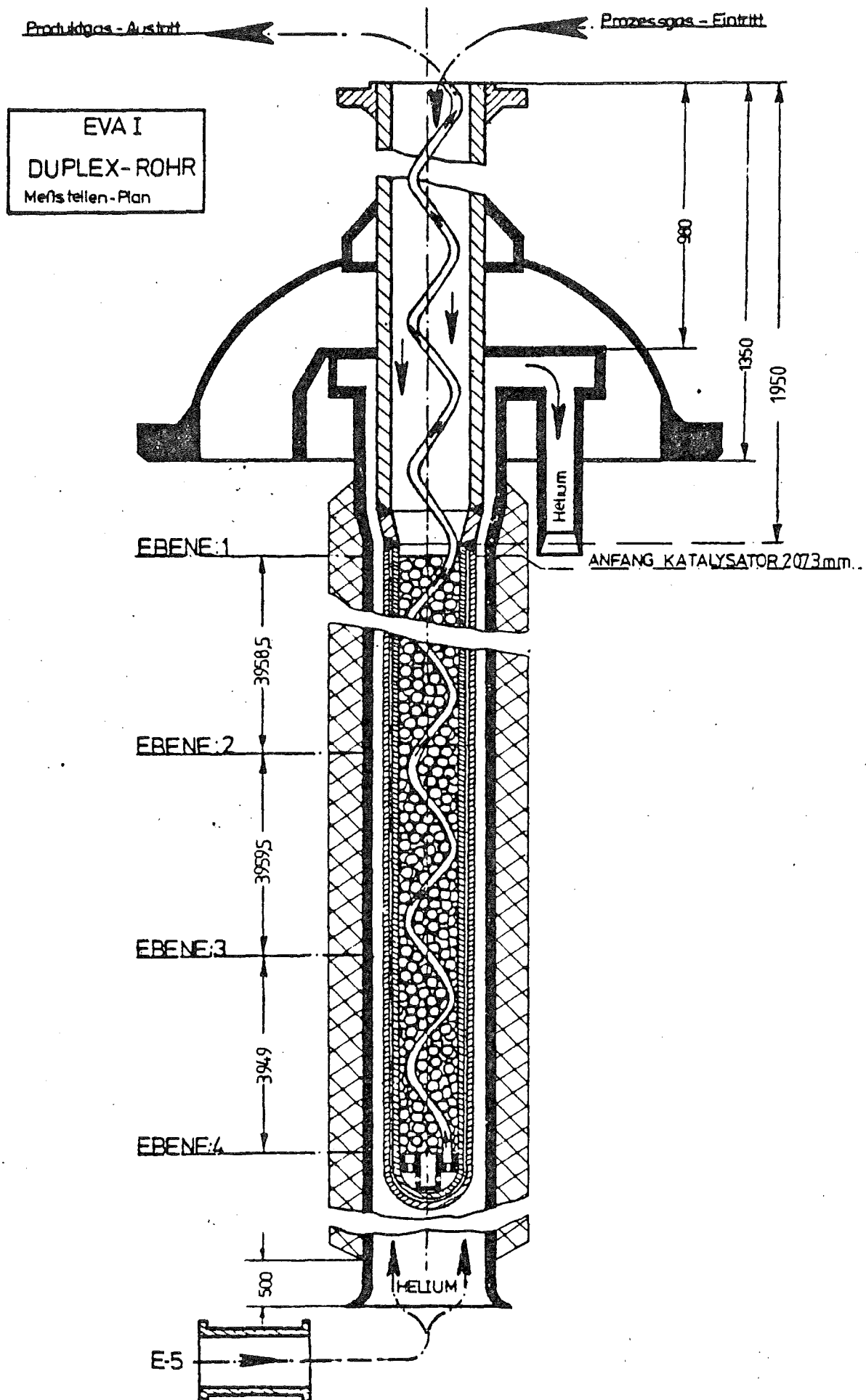


Bild 3.5

Tabelle 3.2 Geometrische Abmessungen

DUPLEX-Rohr

Außendurchmesser	DA	=	129,4 [mm]
Innendurchmesser	DI	=	90,4 [mm]
Gesamtlänge	L _{ges.}	=	14,07 [m]
Spaltrohrlänge	L _{SP.}	=	12,12 [m]
Schütthöhe-Katalysator	L _K	=	11,92 [m]
Material	Incoloy 800H		

Gasführungsrohr

Außendurchmesser	DRS _A	=	169,7 [mm]
Innendurchmesser	DRS _I	=	160,0 [mm]
Gesamtlänge	L _{ges.}	=	15,35 [m]
Länge bis Heliumumlenkung	L _{beh.}	=	14,37 [m]

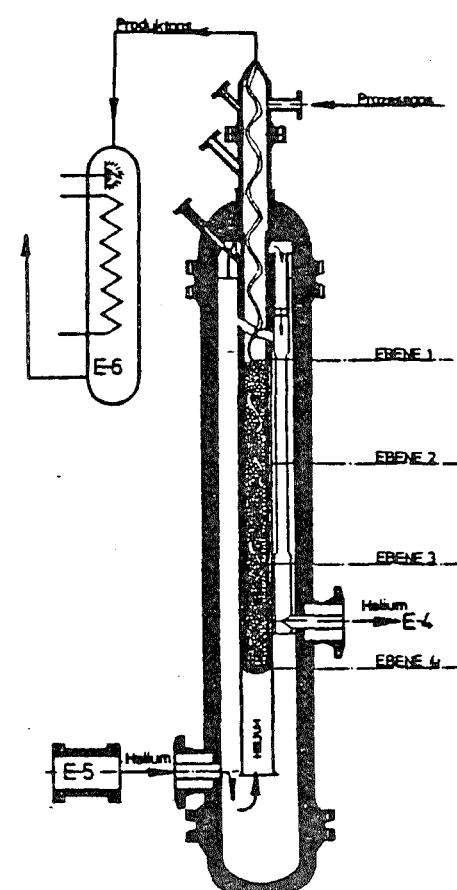
Rückführung

Wendelaußendurchmesser	DW _A	=	85,0 [mm]
Wendelinnendurchmesser	DW _I	=	35,0 [mm]
mittl. Wendeldurchmesser	DW _m	=	60,0 [mm]
Wendellänge	L _W	=	14,33 [m]
Wendellänge gestreckt	L _{gestr.}	=	15,06 m
Windungszahl	z	=	25,5 Windungen
Steigung	s	=	560,0 [mm]
Rohraußendurchmesser	dw _A	=	25,0 [mm] vor dem
Rohrinnendurchmesser	dw _I	=	20,0 [mm] wickeln }

Tabelle 3.3

1a	16.-18. Mai 79		448	449	450	451	452			453			$\dot{m}_{\text{Helium}} = \text{max.}$
b	20.-23. Mai 79				454÷ 468								Katalysator gebrochen
2	12.-17. Juni 79			478		477							Wiederholung von Meßpunkten aus Serie 1a
		474	469	473	481	471	476	470	472	475	483		$T_{\text{Helium}}(\text{Ebene 4})=950^{\circ}\text{C}$
					482						479 480 484		keine Gasanalysen

HELIUM		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
DRUCK	P [bar]	← 40 →										
TEMPERATUR	ϑ [°C]	← abhängiger Parameter bzw. 950°C →										
TEMPERATUR	ϑ [°C]	← abhängiger Parameter →										
MASSENSTROM	\dot{M} [$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$]	← max. bzw. abhängiger Parameter →										
PROZESSGAS												
DRUCK	P [bar]	← D-1 Eintritt max. 35 bar PRO10 →										
TEMPERATUR	ϑ [°C]	← 500 →										
TEMPERATUR	ϑ [°C]	810	810	810	810	810	810	825	825	825	750	
VOLUMENSTROM	\dot{V} [$\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$]	150	125	100	75	125	125	125	125	125	150	
MASSENSTROM	\dot{M} [$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$]	410	342	273	205	256	171	342	256	171	410	
MOLVERHÄLTNIS	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4}$	4:1	4:1	4:1	4:1	3:1	2:1	4:1	3:1	2:1	4:1	

EVAI	
Reformerprogramm für das DUPLEX Rohr	
	

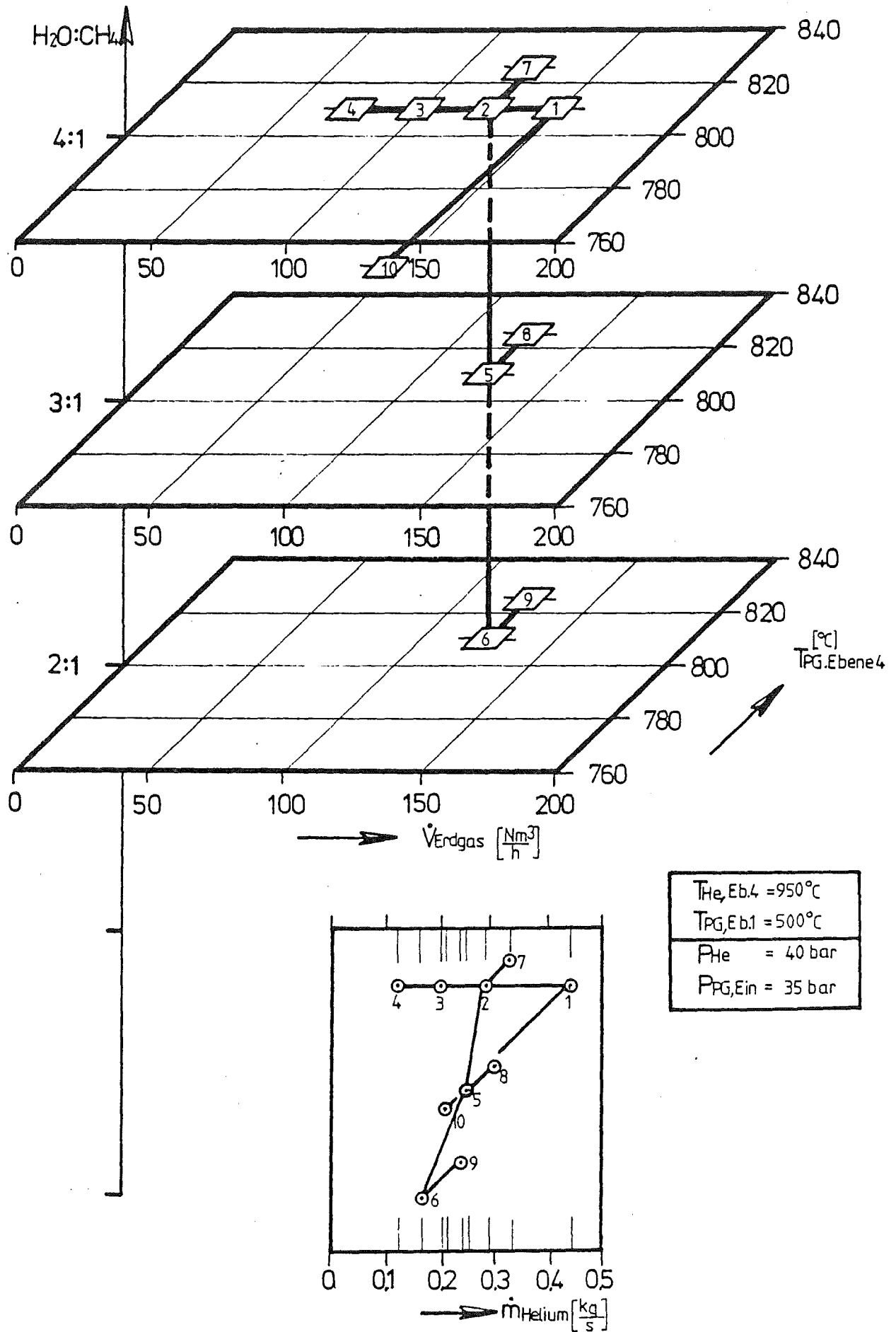


Bild 3.6 Beim Duplex-Versuch, Serie 2 ($T_{\text{Helium, Eb.4}} = 950^\circ\text{C}$) überstrichene Bereiche der unabhängigen Betriebsparameter

3. Somit muß man annehmen, daß der Katalysatorbruch bereits während des Störfalls entstanden ist. So kann nach Umschalten auf die Reserve-Speisepumpe bei ausgefallenem Dampferzeuger durchaus Wasser auf die heiße Katalysator-Schüttung geflossen sein. Aller Erfahrung nach zerspringen dabei die Raschigringe.

Wegen des geringen Innendurchmessers konnte die Katalysatorschüttung nicht abgesaugt werden. Somit mußte das Duplex-Rohr durch Auskippen geleert werden. Nach Ersatz aller defekten Thermoelemente, die in der Schüttung angeordnet waren, wurde das Duplex-Rohr wieder eingebaut.

Am 10. Juni wurde die 2. Versuchsreihe gestartet. In dieser Phase wurden alle ursprünglich geplanten Versuchszustände ohne weitere Betriebsstörungen abgewickelt. Auch die ursprünglich als kritisch beurteilten Betriebszustände des Elektro-Erhitzers führten nicht zu dem befürchteten Ausfall. Nach Abschluß der Versuche wurde das Duplex-Rohr ausgebaut und auf etwaige Maßänderungen geprüft. Dabei konnte keine meßbare Änderung der äußeren Geometrie festgestellt werden.

3.1.2.3.o Versuchsauswertung

Bei der Versuchsauswertung und der Kontrolle der laufenden Versuche bewährte sich das On-line-Auswerteverfahren außerordentlich gut. So konnten innerhalb von 2 Stunden nach der Datenerfassung eines Meßpunktes alle wichtigen Ergebnisse wie Gasanalysen, Temperaturverläufe, Mengenströme und Energiebilanzen überprüft und beurteilt werden. Desgleichen wurde ein Reformer-Programm der GE anhand unserer Meßdaten getestet.

Der Stand der Auswertung ist folgender:

1. Die Versuchsergebnisse zum Wärmetransport und Stoffumsatz der 2. Versuchsreihe liegen in Berichtsform vor / 4/. Eine weitere Aufarbeitung der Daten und ihre Beschreibung mit einem Reformersmodell ist geplant.
2. Die Versuchsergebnisse zur H_2 -Permeation liegen in abgeschlossener Form vor und werden weiter unten mitgeteilt.
3. Die Versuchsergebnisse zur Bestimmung des fiktiven Kontrollspaltes liegen ebenfalls vor und werden mitgeteilt.

3.1.2.3.1 Versuchsergebnisse zur H_2 -Permeation

Die spezielle Konstruktion des DUPLEX-Rohres verhindert den H_2 -Durchtritt durch das äußere Rohr bis ins Helium-System, wenn eine Spülung des Spaltes vorgenommen wird. Hierbei war nun die Möglichkeit gegeben, die H_2 -Permeationsrate durch das innere Rohr (Incoloy 800 H) auf direkte Weise zu messen. Bild 3.7 zeigt schematisch das Meßprinzip. Als Spülgas wurde reines Helium verwendet. Die Messung des He-Volumenstroms \dot{V}_{He} erfolgte mit einer Gasuhr. Die Anreicherung des Heliums mit permeiertem Wasserstoff beim Durchströmen des Ringspaltes wurde gaschromatographisch registriert. Der H_2 -Molenbruch am Eintritt $x_{H_2}^{ein}$ war stets Null, so daß der H_2 -Volumenstrom am Austritt den H_2 -Permeationsstrom P darstellt.

$$P = \dot{V}_{He} x_{H_2}^{aus}$$

Im Gegensatz zu der mit gewissen Unsicherheiten behafteten bei den anderen Versuchen angewandten indirekten Meßmethode ist der Fehler in dieser direkt

ermittelten Permeationsrate besser kalkulierbar. Die Unsicherheiten in \dot{V}_{He} von $\pm 1\%$ und in $x_{\text{H}_2}^{\text{aus}}$ von $\pm 3\%$ ergeben für P eine Genauigkeit von $\pm 4\%$.

Das Ergebnis der Permeationsmessung während der ersten 5 Tage nach Anfahren der Anlage ist in Bild 3.8 dargestellt. Solange noch kein Wasserstoff im Rohr vorhanden ist, hat die Permeationsrate den Wert Null. Ein Ausgasen des Materials wird also nicht beobachtet. Nach Beginn der H_2 -Produktion im Rohr erfolgt ein zunächst schwacher Anstieg der Permeationsrate. Bei Erreichen des Betriebszustandes mit einem H_2 -Partialdruck von 13,8 bar im Rohr am Ende der Reaktionsstrecke ist P noch verschwindend klein. Erst innerhalb eines weiteren Tages führt der kontinuierliche Anstieg der Permeationsrate zu einem kurzzeitig konstanten Maximalwert von 0,9 Nl/h . Die Permeationsstromdichte P/A_i , bezogen auf die innere Oberfläche des inneren Rohres, hat hier einen Wert von 0,26 $\text{Nl/m}^2 \text{ h}$.

Der Zeitraum von 1 Tag für die Gleichgewichtseinstellung der H -Konzentrationsprofile im Rohrmaterial und damit des H -Permeationsflusses durch die Rohrwand ist vergleichsweise kurz und durch die relativ hohen Wandtemperaturen, die nahezu 900°C erreichen, bedingt. Bei niedrigeren Temperaturen werden in der Literatur erheblich längere Einstellzeiten beobachtet. Im Falle eines bei ca. 350°C betriebenen Hydrocrackers /1/ erfolgt der Anstieg der Permeationsrate über einen Zeitraum von ca. 10 Tagen.

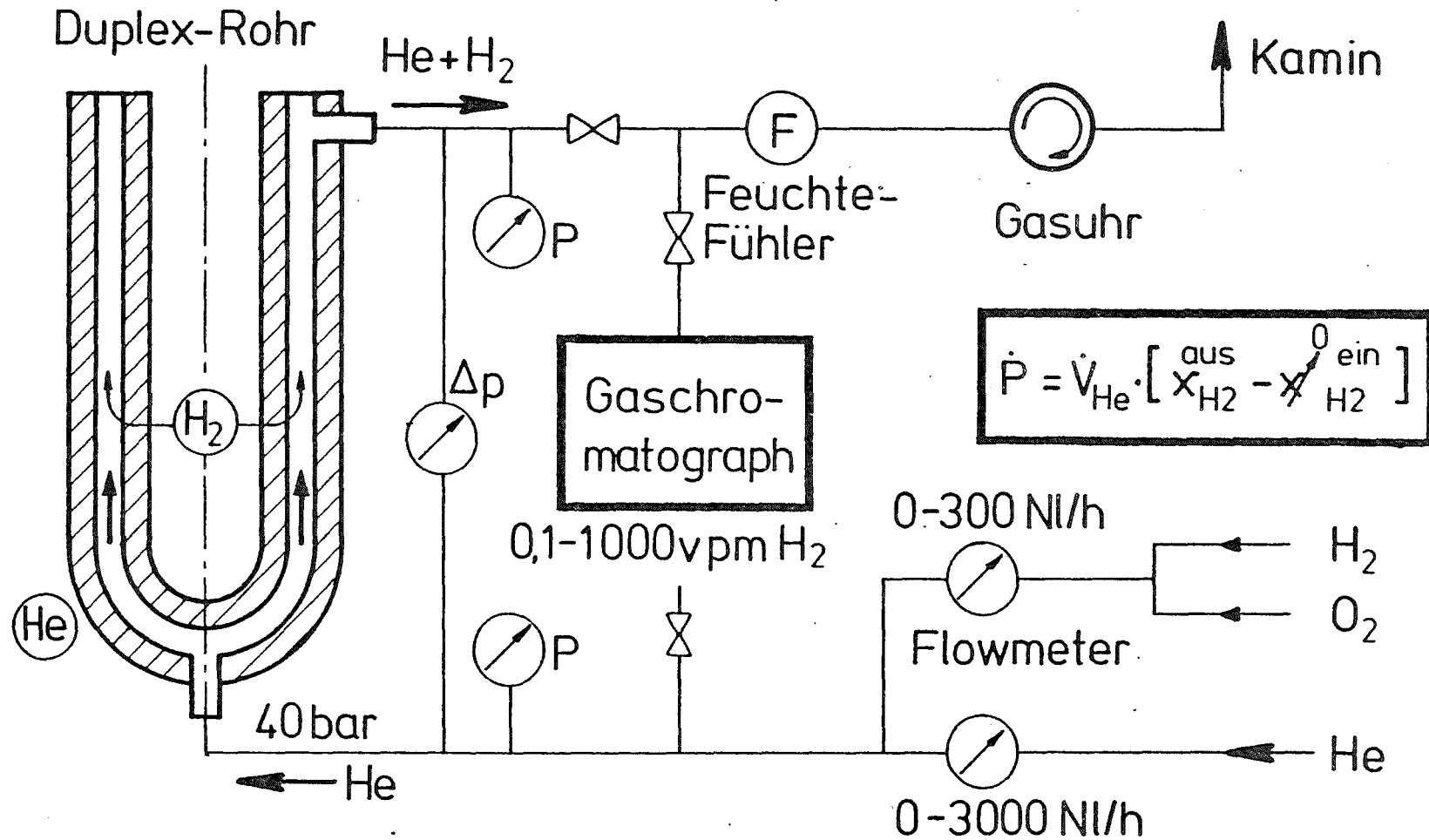
Nach Erreichen des Maximums fällt die Permeationsrate kontinuierlich ab, innerhalb von 2 Tagen auf etwa den halben Wert. Die bei der Durchführung des Versuchsprogramms erfolgten leichten Veränderungen in der Wandtemperatur und dem H_2 -Partialdruck auf der Angebotsseite führen offensichtlich zu keiner nennenswer-

ten Beeinflussung des Abklingverhaltens. Nur einmal konnte eine kurzzeitige 4-stündige Konstanz von P beobachtet werden, und zwar 6 Stunden nach Einstellung der Betriebsparameter für den Meßpunkt 451.

Bei einem Störfall infolge H_2O -Ausfalls kam es für die Dauer von 1,5 Tagen zu starken Wechselbeanspruchungen hinsichtlich Temperatur und Gaszusammensetzung auf der Prozeßgasseite. Danach wurde eine weitere Permeationshemmung um den Faktor 5 und nach insgesamt 15 Betriebstagen bei zwischenzeitlicher Versuchsunterbrechung eine Schwächung um den Faktor 20 gegenüber dem Maximalwert beobachtet. Die Permeationsrate war nach dieser Betriebszeit bereits über einige Tage nahezu konstant.

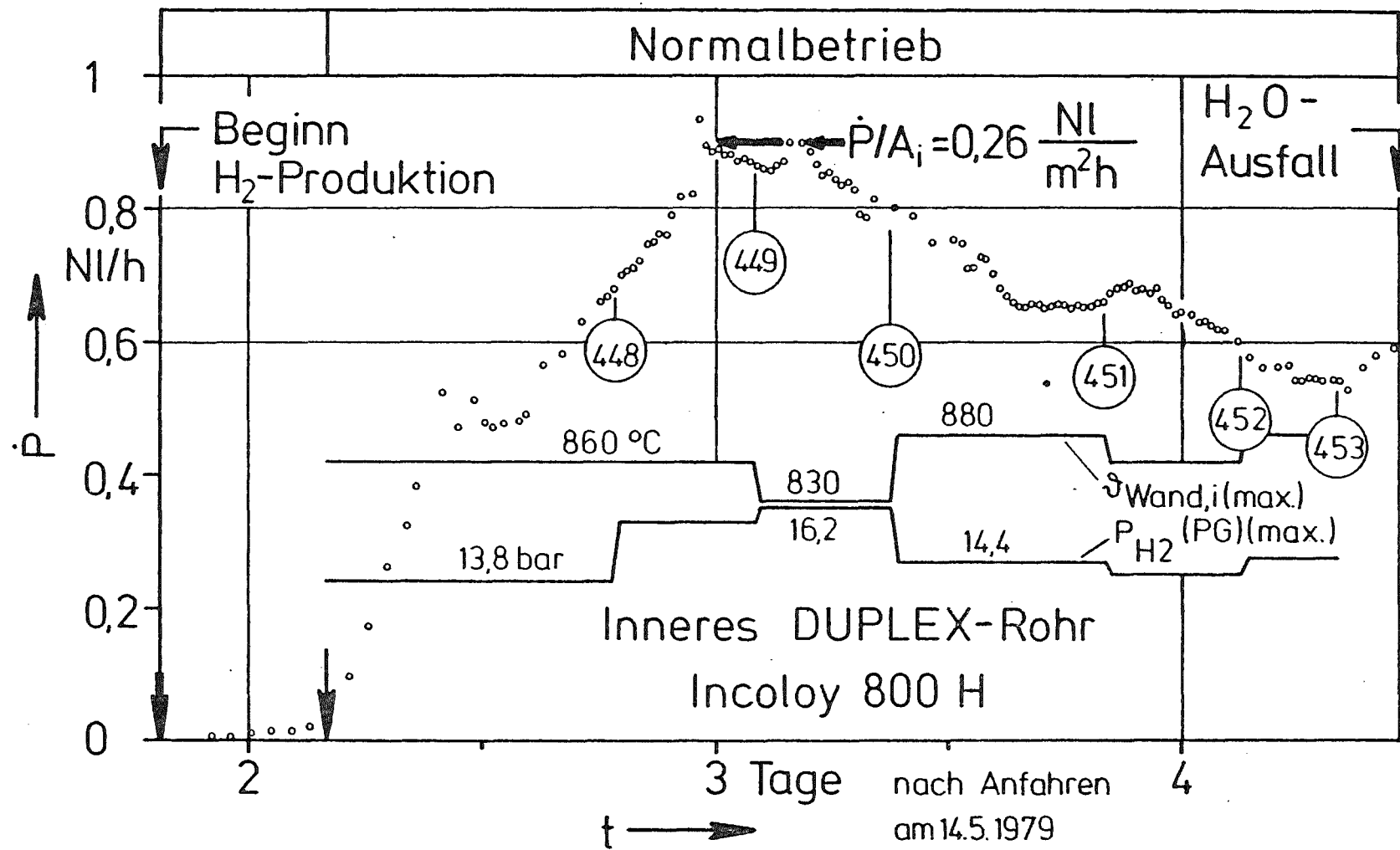
Zur Untersuchung des Einflusses der austrittsseitigen Oxidschichten auf den H_2 -Durchtritt wurde eine mehrstündige Reduktion mittels H_2 -Zumischung zum He-Spülgas vorgenommen. Nach Freispülen der Oberflächen wurde eine um weniger als 30% erhöhte Permeationsrate beobachtet. Da man annehmen darf, daß durch die H_2 -Behandlung ein weitgehender Oxidabbau erreicht wurde, bedeutet dies, daß bereits das Vorhandensein allein der prozeßgasseitigen Oxidschichten zu nahezu der vollen Barrierenwirkung führt.

Die hier gemessenen H-Permeationsstromdichten durch das innere DUPLEX-Rohr aus Incoloy 800 H wurden verglichen mit dem Zeitverhalten einer im IRE untersuchten Rohrprobe aus dem gleichen Material. Die Versuchsbedingungen in EVA I und Labor IRE sind aus Bild 3.9 ersichtlich, in dem darüber hinaus noch alle bisherigen Permeationsergebnisse in EVA I dargestellt sind. Bereits 3 Tage nach Anfahren wurden praktisch gleiche Permeationsstromdichten von ca. $0,3 \text{ Nl/m}^2 \text{ h}$ gemessen. In beiden Fällen zeigte sich eine für Knetlegierungen charakteristische starke



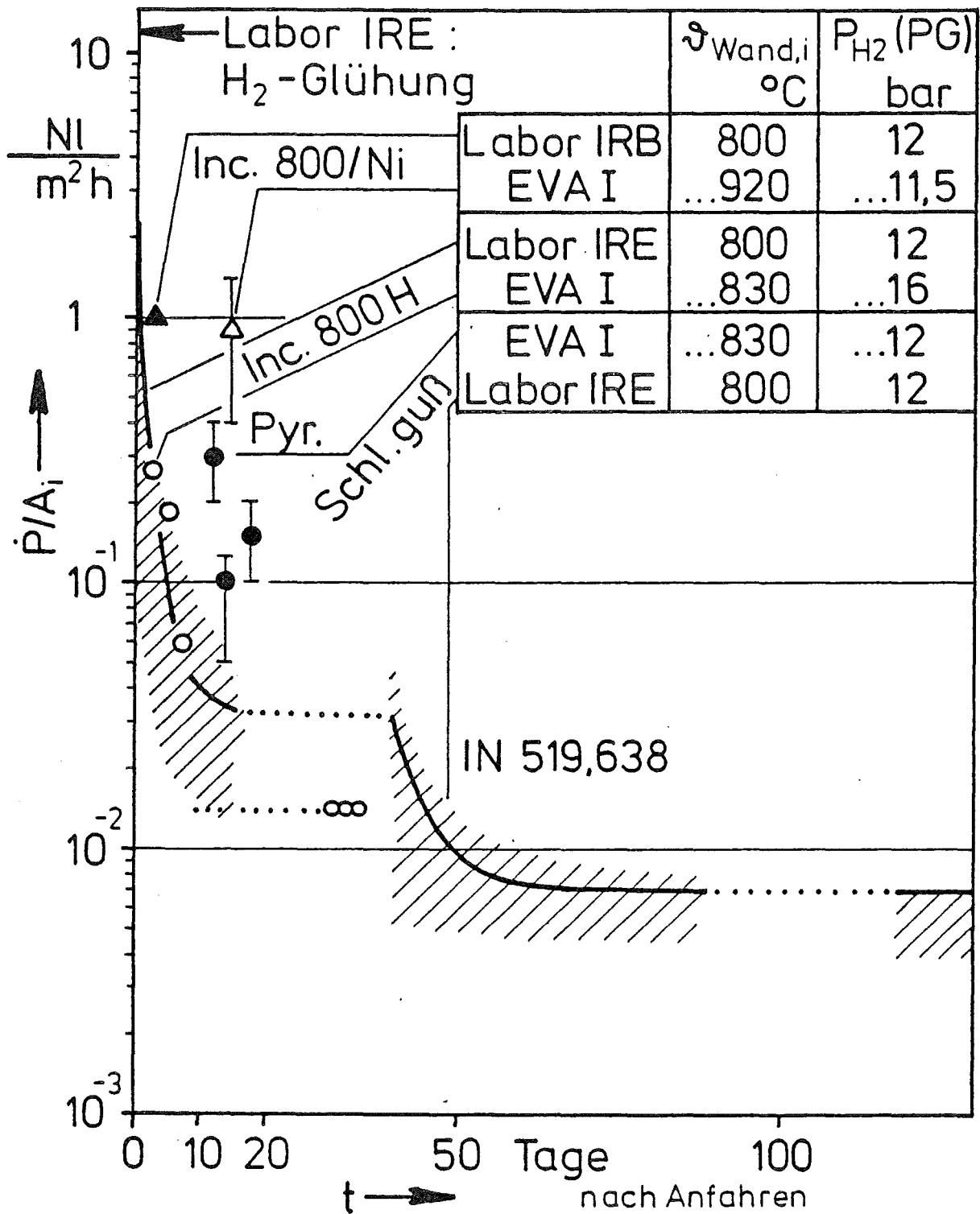
Direkte H-Permeations-Messung durch
Spaltspülung des Duplex-Rohres

Bild 3.7



Zeitverlauf des H_2 -Permeationsstroms \dot{P}
(Direkte Meßmethode Spaltspülung)

Bild 3.8



Vgl. der Ergebnisse
von EVA I u. Labor

Bild 3.9

Permeationshemmung in den ersten Betriebstagen. So sank die Permeationsstromdichte nach 5 Tagen um den Faktor 5, wobei allerdings eventuell noch zu berücksichtigen ist, daß dem Prozeßgas in der EVA I nach einem H_2O -Ausfall kurzzeitig O_2 zur Rußbeseitigung zugemischt worden war. Nach 20 Betriebstagen waren die Permeationsstromdichten auf etwa $1/20$ des EVA I-Maximalwertes abgesunken. Dieser Wert war in der EVA I gegen Ende des Versuchs bereits über einige Tage konstant. Im Rahmen der beschränkten Vergleichsmöglichkeiten darf die Übereinstimmung der Resultate als sehr gut bezeichnet werden.

Literatur

/1/ Truax, D.J.

Are hydrogen permeation models accurate?

Hydrocarbon Processing (1978), 149-151

3.1.2.3.2 Versuchsergebnisse zur Spaltgeometrie

a. Zusammenfassung:

Es wird eine Methode zur wärmetechnischen Beurteilung der Kontrollspalt-Geometrie eines doppelwandigen Spaltrohres beschrieben. Anhand von Druckverlustmessungen am gasdurchströmten Kontrollspalt wird in Unkenntnis der wahren Kontrollspalt-Geometrie und unter der Annahme reiner Couette-Strömung eine fiktive Spaltweite berechnet. So wurde vor Beginn der Versuchsreihen eine fiktive Spaltweite von 0,26 mm und nach deren Beendigung eine solche von 0,27 ermittelt. Die Zunahme der fiktiven Spaltweite kann auf Reduktionsvorgänge zurückgeführt werden. Die im austretenden Spülgas gemessene Wassermenge läßt ebenfalls auf den Abbau einer 0,01 mm dicken Oxid-

schicht schließen.

Während des Versuchsbetriebes wird bei Erwärmung des Duplex-Rohres auf ca. 740°C eine Zunahme der fiktiven Spaltweite von 0,26 auf 0,36 mm berechnet. Der Wärmeleitwiderstand des Kontrollspaltes erhöht sich dadurch um ca. 40%. Unter der Annahme reiner Wärmeleitung im gasgefüllten Kontrollspalt erhöht sich in einem typischen Beispiel der Temperaturgradient über den Spalt von $16,5^{\circ}\text{C}$ auf $22,9^{\circ}\text{C}$. Der Temperaturgradient in den beiden Rohren beträgt in diesem typischen Beispiel jeweils ca. 12°C . Damit verdoppelt sich der errechnete Temperaturabfall über der Rohrwand eines "Duplex-Rohres" gegenüber einem "Simplex-Rohr" mit entsprechenden Abmessungen.

9. Technische Bedeutung des Kontrollspaltes:

An den Spalt zwischen dem äußeren und inneren Rohr des doppelwandigen "Duplex-Rohres" (siehe Bild 3.10) werden 3 Forderungen gestellt:

- Als "Kontrollspalt" soll er dazu dienen, etwaige Leckagen des Außen- bzw. Innenrohres anhand von Gasanalysen des Spülgases erkennbar zu machen und den H_2 -Permeationsstrom vom Innenrohr in den Spalt hinein abzuführen. Die an der äußeren Oberfläche des Innenrohres angebrachten Längsriefen sollen für den Fall der Spaltweite "Null" einen minimalen Spülgasstrom gewährleisten. Somit wird der Helium-Zwischenkreislauf bei der Beheizung von Spaltrohren mit HTR-Wärme möglicherweise entbehrlich.
- Beim Betrieb des Duplex-Rohres wird das äußere Rohr wärmer als das innere. Zum Ausgleich verschiedener axialer Wärmeausdehnung müssen beide

Rohre sich gegeneinander verschieben können; andernfalls treten größere Druck- bzw. Zugspannungen auf.

- Nachteilig wirkt sich der Kontrollspalt auf die Wärmeleitung in radialer Richtung aus, da ein gasgefüllter Kontrollspalt einen zusätzlichen Wärmeleitwiderstand darstellt. Der aus wärmetechnischen Gründen zu fordernde enge Gasspalt muß aus sicherheitstechnischen Gründen jedoch so beschaffen sein, daß eine gegenseitige Verschiebbarkeit der Rohre gewährleistet ist.

- Bestimmung der fiktiven Weite des Kontrollspaltes:

. Im ausgebauten Zustand

Das Duplex-Rohr wurde im Anlieferungszustand und nach seinem Ausbau aus der Versuchsanlage EVA I im Hinblick auf die Geometrie des Kontrollspaltes untersucht. Da eine röntgenographische Untersuchung und Ultraschallverfahren zur Bestimmung der Spaltgeometrie nicht geeignet waren, wurde die "Durchströmmethode" gewählt. Letztgenannte Methode ist auch während des Betriebes in der EVA anwendbar. Bei der "Durchströmmethode" wird der Gasspalt von einem bekannten konstanten Spülgasstrom durchströmt, wobei der zugeordnete Druckverlust zwischen Ein- und Austrittsseite gemessen wird. Bild 3.4 zeigt die schematische Anordnung. Die Abhängigkeit des Druckverlustes Δp vom Helium-Volumenstrom bei 41 bzw. 31 bar zeigt Bild 3.11. Der schwach gekrümmte Verlauf der Kurven 1 und 2 ist in guter Näherung durch eine Gerade darstellbar. Die lineare Abhängigkeit des Druckverlustes Δp vom Spülgasstrom \dot{V} läßt auf eine laminare Strömungsform schließen. Diese Annahme wurde auch dadurch bestätigt, daß bei Variation des Drucks,

des Volumenstroms und des Spülgases (He und N₂) stets dieselbe Spaltweite errechnet wird.

Eine Abschätzung der Spülgasmenge, die durch die 6 Längsriefen strömt, zeigt, daß bei einer durchschnittlichen Riefenbreite von 2,41 mm und -tiefe von 0,31 mm allenfalls 7% der gesamten Spülgasmenge durch die Riefen strömen kann. Da ein genaues Aufmaß der Riefen im eingesetzten Duplex-Rohr nicht vorliegt und die Toleranzen, lt. Zeichnung der G.E. (s. Bild 3.10), Riefentiefen von 0,25 - 0,5 mm zulassen, wurden an einem Probestück eines Duplex-Rohres die vorhandenen Riefen ausgemessen. Die arithmetischen Mittelwerte von Tiefe und Breite wurden für obige Abschätzung verwendet.

Man kann daraus schließen, daß der größte Teil des Spaltgasstromes durch einen entsprechend weiten Spalt zwischen Innen- und Außenrohr fließt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß infolge des Herstellungsprozesses erhebliche Exzentrizitäten auftreten können. Angesichts der genannten Unsicherheiten bezüglich der Spaltgeometrie liegt es nahe, eine alle Unwägbarkeiten erfassende "fiktive Spaltweite" einzuführen. Die fiktive Spaltweite ist definiert als die Spaltweite, die sich bei gegebenem Spaltgasstrom und Druckverlust sowie bei laminarer Durchströmung eines in Umfangs- und Achsrichtung gleichbleibenden Spaltes ergibt.

Legt man der Berechnung reine Couette-Strömung zugrunde, so erhält man für das Duplex-Rohr im Anlieferungszustand eine fiktive Spaltweite von 0,26 mm, während man für den Zustand nach Beendigung der Versuchsreihe in EVA I einen solchen von 0,27 mm findet. Obwohl der Unterschied mit 0,01 mm recht minimal erscheint, läßt er sich nicht einfach mit der Meßunsicherheit erklären. Während der Durchführung der Versuchsreihe lagen hohe Temperaturen ($\approx 920^{\circ}\text{C}$) vor. Aufgrund von Gasspurenmessungen im Spülgas kann

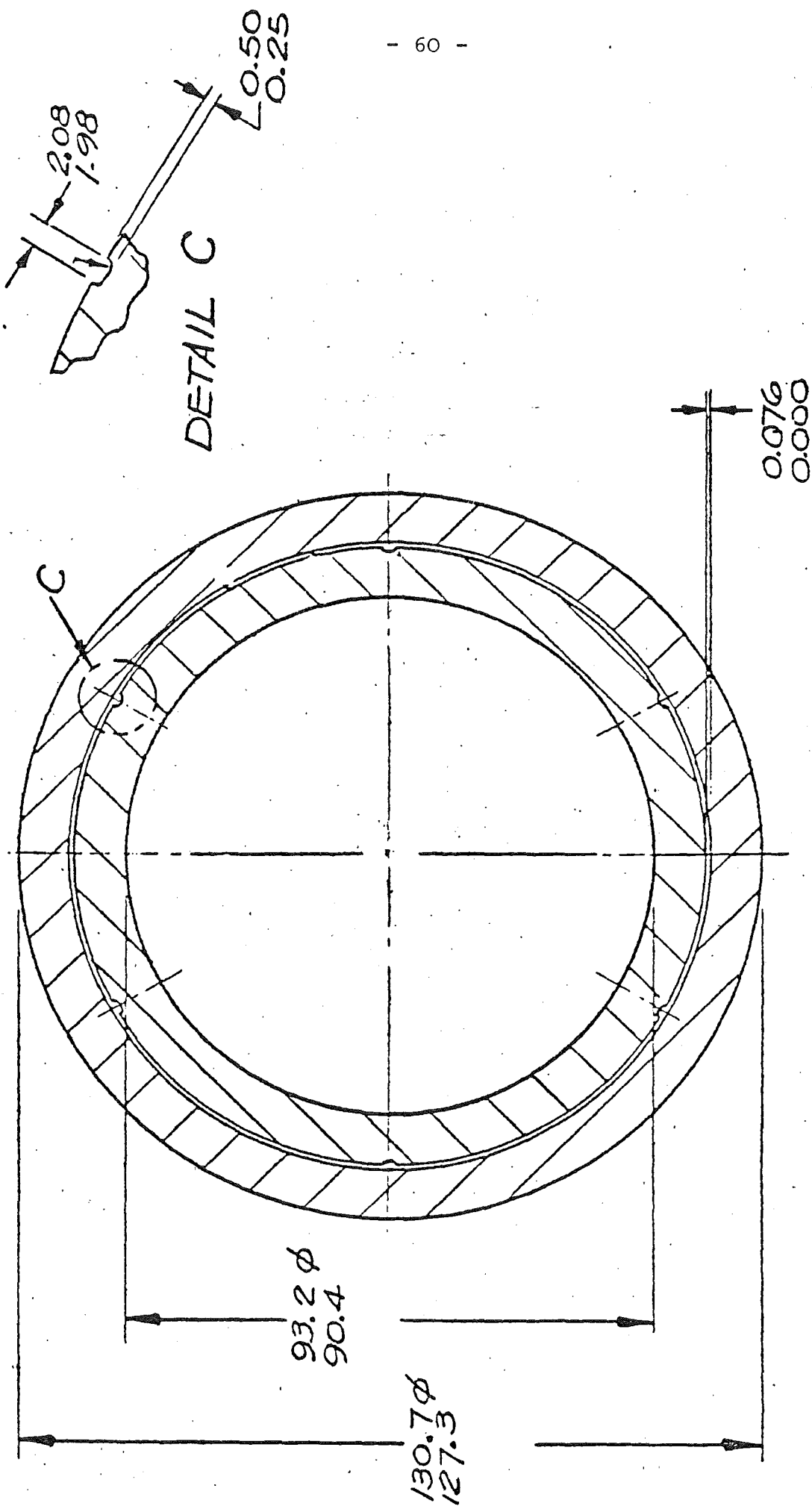
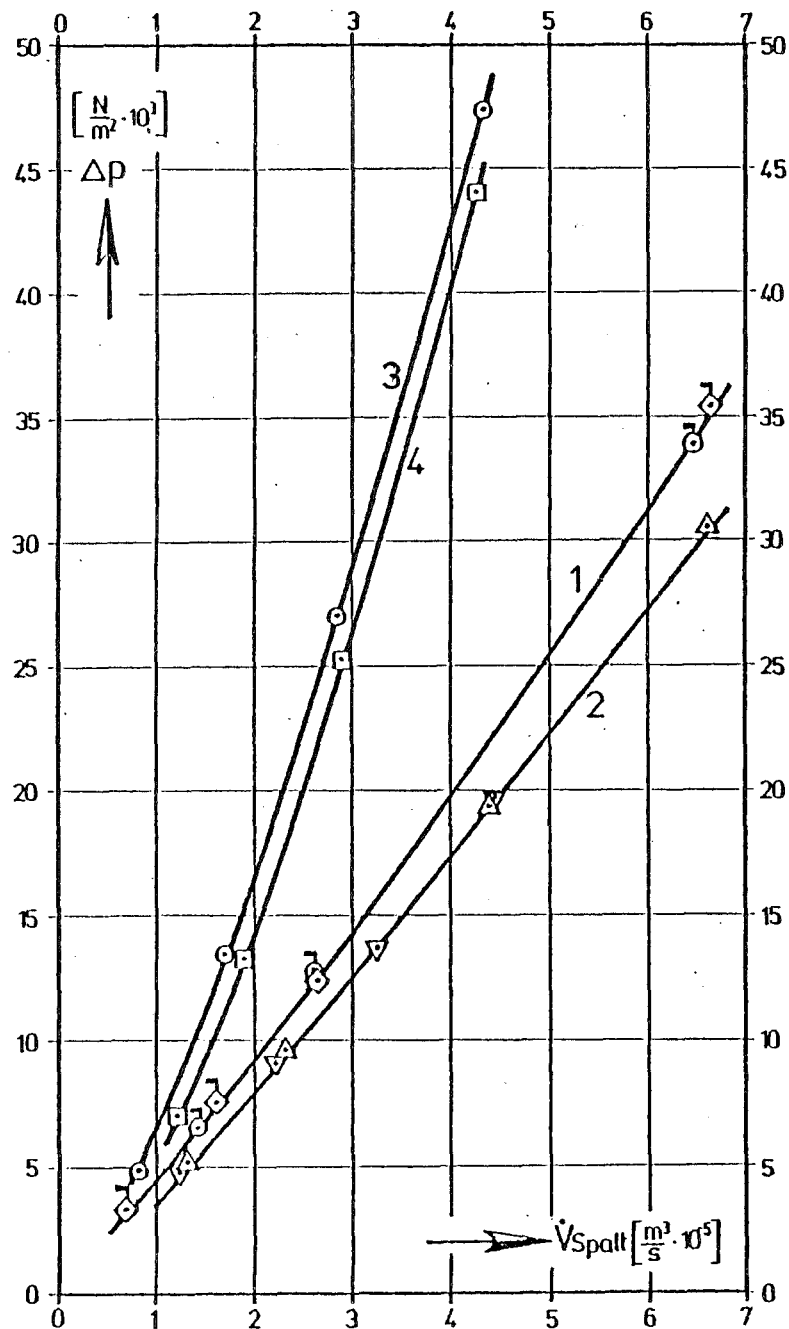


Bild3.10 SCHNITT DURCH DAS DUPLEX-ROHR



DRUCKVERLUST BEI DER SPALTSPÜLUNG DES DUPLEX-ROHRES

- VOR DEM VERSUCH 11.5.79 $\vartheta=21^\circ\text{C}$, $p=41\text{bar}$ MIT ZULEITUNGEN
- NACH DEM 1. VERSUCH 8.6.79 $\vartheta=21^\circ\text{C}$, $p=41\text{bar}$ MIT ZULEITUNGEN
- ◇ VOR DEM VERSUCH 20.4.79 $\vartheta=24^\circ\text{C}$, $p=41\text{bar}$ OHNE ZULEITUNGEN
- ◊ VOR DEM VERSUCH 20.4.79 $\vartheta=24^\circ\text{C}$, $p=31\text{bar}$ OHNE ZULEITUNGEN
- ▽ NACH DEM 2. VERSUCH 26.6.79 $\vartheta=24^\circ\text{C}$, $p=41\text{bar}$ OHNE ZULEITUNGEN
- △ NACH DEM 2. VERSUCH 26.6.79 $\vartheta=24^\circ\text{C}$, $p=31\text{bar}$ OHNE ZULEITUNGEN

Bild 3.11

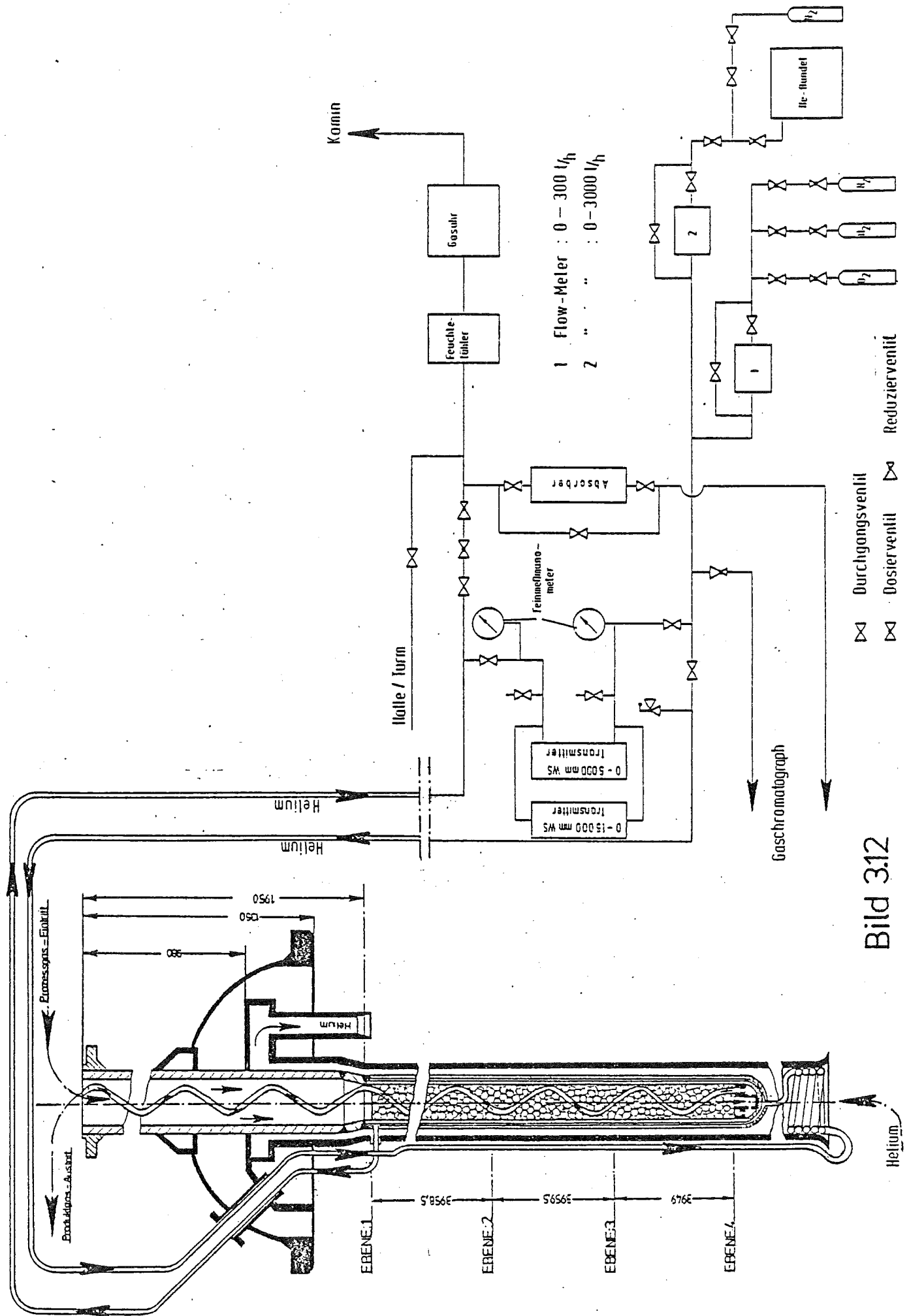


Bild 3.12

auf einen Abbau von Oxidschichten geschlossen werden. Das bei der Reduktion der Oxide mit H_2 entstandene Wasser läßt auf den Abbau einer 0,01 mm dicken Oxidschicht schließen. Damit führten zwei voneinander unabhängige Messungen zu einer erstaunlichen Übereinstimmung.

. Im eingebauten Zustand und während
des Betriebes in EVA I

Die Kurven 3 und 4 in Bild 3.11 zeigen, daß der Druckverlust im eingebauten Zustand höher ist als zuvor. Der Unterschied erklärt sich damit, daß hier zusätzlich zum Druckverlust im Spalt der Druckverlust in den 82 m langen Spülgasleitungen erfaßt wurde. Wegen des engen Querschnitts der Spülgasleitungen ($d_i = 4$ mm) verursacht die turbulente Rohrströmung bei großen Volumenströmen ein starkes Anwachsen des Druckverlustes. Bild 3.12 zeigt die Meßanordnung beim eingebauten Zustand des Duplex-Rohres.

Während des Versuchsbetriebes wurde der Kontrollspalt nur mit einem Heliumstrom von $\dot{V} \approx 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ bei einem Druck von 41 bar gespült, so daß für die Spülgasleitungen mit Laminarströmung gerechnet werden konnte. Bei der Berechnung des Druckverlustes in den Spülgasleitungen mußten für verschiedene Längenschnitte die jeweilig vorliegenden Temperaturen, z.B. längs des Gasführungsrohres, berücksichtigt werden. Zieht man vom gesamten gemessenen Druckverlust den der Spülgasleitungen ab, so erhält man den Druckverlust des Spülgases im Kontrollspalt des Duplex-Rohres. Druckverlust-Messungen im ausgebauten Zustand hatten bereits gezeigt, daß die Annahme von Couette-Strömung für den Kontrollspalt statthaft ist. Wendet man die o.g. Methode auf den Kontrollspalt bei Berücksichti-

gung der jeweiligen Rohrtemperatur an, so erhält man die fiktive Spaltweite für den Betriebszustand. Für den Fall, daß die mittlere Rohrtemperatur zwischen Meßebene 1 und 4 zwischen 770° und 740°C liegt, wurde die Spaltbreite zu 0,36 mm bestimmt. Von diesem arithmetischen Mittelwert weichen die errechneten Werte um max. +8 und -17% ab. Unter den gegebenen Umständen ist dieses Ergebnis sehr befriedigend.

Die Konsequenzen der Spaltweitenänderungen sollen an einem Beispiel erläutert werden. Für den Meßpunkt Nr. 481 errechnet man für die mittlere Wärmestromdichte von $23,1 \text{ kW/m}^2$ eine Temperaturdifferenz zwischen Rohraußen- und Rohrinnenoberfläche von 24K für den Fall der Spaltweite Null. Für den fiktiven Spalt von 0,26 bzw. 0,36 Weite errechnet unter Annahme reiner Wärmeleitung eine zusätzliche Temperaturdifferenz von 16,5 bzw. 23 K. Damit verdoppelt sich die Temperaturdifferenz im doppelwandigen gegenüber dem einwandigen Rohr mit entsprechender Wanddicke.

Berechnet man überschlägig die Spaltweitenänderung aufgrund der verschiedenen Wärmedehnungen des Außen- und Innenrohres, so erhält man einen Wert von 0,15 mm. Im Hinblick auf die besonderen Spannungsverhältnisse im Duplex-Rohr stellt der experimentell ermittelte Wert von 0,10 mm ein plausibles Ergebnis dar.

3.1.2.4 Diskussion der Meßfehler

Bei der Diskussion von Meßergebnissen treten wiederholt Mißverständnisse in der Beurteilung der Fehlergrenzen auf. Auch im Hinblick auf die Vergleichbarkeit unserer Experimente mit anderen ist es nützlich, die den Versuchsergebnissen innewohnenden Unsicherheiten am Beispiel der DUPLEX-Versuchsreihe darzulegen.

a) Bekannte Genauigkeit der Temperaturmessung

Der Meßfehler für die verwendeten Thermoelemente (Ni-CrNi) liegt laut Hersteller bei $\pm 3/8$ Prozent des Meßwertes. Bei höheren Temperaturen ($> 800^{\circ}\text{C}$) treten häufig Isolationsdefekte auf, die eine unterschiedliche Verminderung der Thermospannung verursachen. Diese kann kontrolliert werden, wenn Temperaturmeßstellen mit mehreren Thermoelementen bestückt werden. Bei der gewählten Thermoelement-Installierung ist eine Überhöhung der Thermospannung auszuschließen. Mithin darf bei mehrfacher Thermoelementbestückung einer Meßstelle die höchste Thermospannung als die genauere angesehen werden. Diese sind den Berechnungen im Auswerteprogramm zugrundegelegt.

b) Fehlerkontrollen einzelner Meßgrößen

- Gasanalysen

Eine Kontrolle der Gasanalysen wurde vorgenommen durch Vergleich der über die C:O-Bilanz und H:O-Bilanz errechneten H_2O -Molenbrüche. Eine durchgeführte Fehler-Sensitivitätsanalyse, basierend auf einem rechnerischen exakt stöchiometrischen Reaktionsablauf, liefert für einen relativen Meßfehler von $\pm 2\%$ in der trockenen Gasanalyse von CO , CO_2 und CH_4 eine Abweichung im Molenbruch $X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{C:O}) - X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H:O})$ im Bereich von -1 bis $+1$ Mol% für Gaszusammensetzungen entsprechend Ebene II, und von -2 bis $+2$ Mol% für Ebene IV.

Die Versuchsauswertung zeigt, daß bei den Meßpunkten 469-483 (DUPLEX-Rohr) diese Grenzen nicht überschritten werden.

~~2~~ Mengenmessung

Zur Kontrolle der Mengenmessung wurde bei 3 Meßpunkten eine vollständige Mengenbilanzierung durchgeführt. Dazu wurden neben der Messung der zugeführten Gas- und Wassermenge die trockene Produktgasmenge und die Kondenswassermenge am Austritt gemessen. Das Verhältnis der Massenströme wurde zu

$$\frac{\dot{M}_{\text{Ein}}}{\dot{M}_{\text{Aus}}} = 1,03$$

bestimmt. Dieser Wert liegt im Bereich eines tolerierbaren Fehlers von $\pm 2\%$ für die jeweilige Messung. 1 <

- c) Globale Fehlerkontrolle aller Meßgrößen
mittels Energiebilanz

- Einflußgrößen der Energiebilanz

Eine globale Kontrolle der Energieströme am Spaltrohr wird durch die Energiebilanz ermöglicht. Verglichen werden dabei die zwischen Meßebene 1 und 4

- vom Prozeßgas aufgenommene Wärme \dot{Q}_{PG} (Differenz der absoluten Enthalpieströme) mit der Summe aus

- der vom Helium und der von der inneren Rückführung abgegebenen Wärme \dot{Q}_{He} bzw. \dot{Q}_{IR} .

Die Wärmeabstrahlung des mit einer Wärmeisolierung versehenen Helium-Gasführungsrohres ist vernachlässigbar gering. Bei exakter Messung aller Einflußgrößen, genauer Kenntnis der Stoffwerte und korrekter thermodynamischer Berechnungsweise gilt daher mit guter Näherung:

$$\frac{\dot{Q}_{\text{He}} + \dot{Q}_{\text{IR}}}{\dot{Q}_{\text{PG}}} = 100\%$$

Fehler in den

Gasanalysen,
Temperaturen,
Massenströmen,
Stoffwerten und thermodynamischen Berechnungen

können je nach Größe und Polarität die Wärmebilanz beeinträchtigen. Die tolerierbare Abweichung in der Energiebilanz ergibt sich aus den für die einzelnen Meßgrößen tolerierten Fehlern und deren Auswirkung auf die Energiebilanz.

• Gasanalysen

Bei dem zugelassenen relativen Fehler in der Gasanalyse des Prozeßgases von $\pm 2\%$ kann die Energiebilanz bis zu $\pm 3\%$ verfälscht werden, wie die Sensitivitätsanalyse gezeigt hat. Ein weiterer Fehler von $\pm 1\%$ kann durch eine um $\pm 2\%$ rel. fehlerhafte Erdgasanalyse verursacht werden.

• Temperaturen

Zur weitgehenden Vermeidung von herstellungsbedingten statistischen Fehlern wurde das Duplex-Rohr mit Thermodrähten bestückt, die aus einer einheitlichen Hersteller-Charge stammten. Somit darf angenommen werden, daß die eingesetzten Thermoelemente mit dem gleichen systematischen, vom Hersteller garantierten Fehler von max. $\pm 3/8\%$ ($\pm 3,5^\circ\text{C}$ bei 950°C) behaftet sind.

Andere nicht kalkulierbare Temperaturmeßfehler können bei der Meßwerterfassung, durch die Art des Thermo-elementeinbaus und mechanische Einflüsse entstehen. Nimmt man an, daß im ungünstigsten Fall die genannten Fehler zu einer statistischen Abweichung von $\pm 3/8\%$ führen, so kann die Energiebilanz bezüglich

Helium um ca. $\pm 3\%$,
innerer Rückführung um ca. $\pm 0,5\%$ und
Prozeßgas um ca. $\pm 0,5\%$

verfälscht werden.

. Mengenummessung

Für die Messung der Helium- und Prozeßgasmassenströme sind jeweils max. Meßfehler von $\pm 2\%$ anzusetzen. Hiermit werden auch geringe Leckverluste (Kompressor, Flansch- und Ventildichtungen) abgedeckt.

Die Meßfehler in den Mengenummessungen gehen jeweils linear in die Energiebilanz ein. Im ungünstigsten Fall ergibt sich eine Verfälschung der Energiebilanz um $\pm 4\%$.

. Stoffwerte und thermodynamische Berechnung

Die spezifische Wärmekapazität c_p für Helium ist hinreichend genau bekannt, so daß von der Heliumseite kein nennenswerter Fehler zu erwarten ist. Für die Berechnung der absoluten Enthalpien auf der Prozeßgasseite wurden für Wasserdampf die "VDI-Wasserdampf-tafel" /1/ und für die übrigen Gase die "Enthalpy Tables Ideal Gases" /2/ herangezogen. Die so berechneten Enthalpien unterscheiden sich von den mit Hilfe von empirischen Stoffwerten für reale Gase /3/ berechneten um ca. 1%.

Im Hinblick darauf, daß für den untersuchten Temperaturbereich nicht genügend bestätigte Stoffwerte für reale Gasgemische vorliegen, erscheint in diesem Fall die Verwendung von Stoffwerten für ideale Gase unter Vernachlässigung von Mischeffekten als zulässig. Dieser Weg wurde gewählt, weil hierbei auf einfachere Weise die höheren Kohlenwasserstoffe an Meßebene I berücksichtigt werden konnten.

Bei der thermodynamischen Berechnung wurden folgende Phänomene nicht berücksichtigt:

axiale Wärmedissipation,
Änderung der kinetischen Energie
der Fluide.

Alle Näherungen in der thermodynamischen Berechnung führen zu einer geschätzten Unsicherheit von maximal $\pm 3\%$ in der Energiebilanz.

- Werte der Energiebilanzen

Den ausgedruckten Meß- und Rechenergebnissen für die Meßpunkte 469 bis 483 entnimmt man für $(\dot{Q}_{\text{He}} + \dot{Q}_{\text{IR}}) / \dot{Q}_{\text{PG}}$ Werte zwischen 92,0 und 102% mit einem arithmetischen Mittelwert von 95,1%. Im ungünstigsten Fall wären nach den obigen Fehlerbetrachtungen Werte zwischen 115 und 85% möglich gewesen. Somit ergibt sich kein Hinweis darauf, daß die Fehlertoleranzen überschritten worden sind.

Die Unsicherheit in der Energiebilanz von $\pm 15\%$ mag sehr hoch erscheinen, ist aber bedingt durch den Einfluß vieler Meßgrößen. Für diese Meßgrößen gelten geringe Toleranzen, die nach dem heutigen Stand der Technik nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand zu unterbieten wären.

Literatur

- /1/ Schmidt, E.
VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, Ausgabe B, 1963

- /2/ Kjaer, Jørgen
Enthalpie Tables Ideal Gases
Haldor Topsøe, Vedbaek, Denmark, 1969

- /3/ Höhle, B.
Die physikalischen Eigenschaften von
Gasgemischen mit H_2 , CH_4 , H_2O , N_2 , CO
und CO_2
JÜL-847-RB, April 1972

- /4/ Fedders, H.; Riensche, E.
Untersuchung eines DUPLEX-Spaltrohres
Versuchsergebnisse zum Wärmetransport
und Stoffumsatz
KFA-IRB-IB 11/79

3.1.3 Experimente zur Rußbildung

Diese Experimente wurden mit Rücksicht auf den Termindruck und großen Personalbedarf beim Schichtbetrieb der Inbetriebnahme von ADAM I und der termingerechten Durchführung der DUPLEX-Rohr-Instrumentierung und -Versuchsreihen hintangesetzt. Bei den im I. Halbjahr 1979 durchgeführten Versuchsreihen wurden das Molverhältnis von H_2O/CH_4 bis zu 1,5 herab und die Abkühlgeschwindigkeit eines Reformergases systematisch variiert. Dabei hatte das Reformergas stets eine Gleichgewichts-Zusammensetzung entsprechend $800^\circ C$ und 31 bar. Obwohl unter Bedingungen gefahren wurde, unter denen aus thermodynamischen Gründen Ruß-

bildung möglich war, konnte nur in wenigen Fällen eindeutig Ruß nachgewiesen werden. Ein Problem stellt dabei die quantitative Bestimmung der Rußmenge und -art dar. Bei kleinen Abkühlgeschwindigkeiten wurden Änderungen der Gaszusammensetzung im Sinne einer Rückreaktion festgestellt. Vor diesem Hintergrund wird die Untersuchung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit - im Hinblick auf den rekuperativen Wärmeaustausch vom RSO - sehr wichtig. Es ist vorgesehen, die laufenden Arbeiten im nächsten Halbjahr zu forcieren.

3.1.4 Versuchsplanung EVA I

Für das 2. Halbjahr 1979 sind an der EVA zwei Versuchsreihen geplant.

In der ersten Versuchsreihe soll ein Spaltrohr aus Incoloy 802 mit einem Katalysatorkorb-Einsatz getestet werden. Das Versuchsprogramm sieht eine breite Parametervariation - auch im Hinblick auf Rußbildung bei Abkühlung des Produktgases - zu niedrigen Molverhältnissen C:H:O hin vor. Weiterhin ist ein gleichzeitiger Betrieb von ADAM I vorgesehen, wobei EVA I als Prozeßgaslieferant eingesetzt wird.

In einer zweiten Versuchsreihe wird statt des Korb-Einsatzes eine normale Katalysatorschüttung und die im Korbeinsatz verwendete gerade Rückführung eingesetzt. Die zweite Versuchsreihe dient als Vergleichsversuch zur ersten. Außerdem ist erneut ein kombinierter Betrieb von ADAM I und EVA I vorgesehen.

3.2 Mehrstufige Methanisierung in der Pilot-Anlage ADAM I

Im folgenden werden erste Ergebnisse und Erfahrungen wiedergegeben, die nach der Errichtung der Anlage ADAM I beim Probetrieb im Frühjahr 1979 im Verbund mit der Einzelspaltrohr-Versuchs-Anlage EVA I gewonnen wurden.

	EVA I		ADAM I
Ziel:	Einkopplung von Wärme aus Hochtemperatur-Kernreaktoren (HTR) in die Methan-Dampf-reformierung		Untersuchung eines mehrstufigen katalytischen Verfahrens mit Wärmeauskopplung und CH ₄ -Bildung
Druck:	40 bar		30 bar
Temperatur:	450-850 °C		250-650 °C
Produkt: Synthesegas:	65% H ₂ 10% CO 10% CO ₂ 11% CH ₄ 4% N ₂		Methanreiches Gas: 3% H ₂ 2% CO ₂ 83% CH ₄ 12% N ₂ Wärme 300 kJ/s

ADAM I ist geplant und gebaut für die systematische Untersuchung, Entwicklung und Optimierung von Methanisierungsverfahren mit max. Reaktionsbetttemperaturen oberhalb 600 °C und die Betrachtung der Dynamik eines Fernenergie-Kreislaufes.

3.2.1 Anlagenbeschreibung

Die Versuchsanlage für das Verfahren der Methanisierung trägt den Namen "ADAM I", weil sie gekoppelt ist mit der seit 1972 am Institut für Reaktorbau-elemente der Kernforschungsanlage Jülich betriebenen Methan-Dampf-reformierungsanlage "EVA I" - siehe Bild 3.13.

Bei Inbetriebnahme der Anlage im Frühjahr 1979 wurde das Verbundsystem der Pilotanlagen EVA I und ADAM I (Bild 3.13) mit 200 Nm³/h holländischem

Erdgas gespeist. Im Wärmetauscher E3 wird das Erdgas/Wasserdampf-Gemisch mit dem Verhältnis 1:3 auf die Prozeßgas-Eintrittstemperatur von 450 °C aufgeheizt. Im Reformier D1 wird das Prozeßgas so weit katalytisch reformiert, daß am Reformeraustritt nach Abtrennung des überschüssigen Wassers im Kühler E6 ein Gasgemisch mit ca. 11% CH₄, 10% CO, 10% CO₂ und 65% H₂ (Rest N₂) vorliegt. Die Energie wird dem katalytischen Prozeß über den Heliumkreislauf zugeführt. Am Ort der Wärmeeinkopplung erfolgt der Wärmedurchgang vom Ringspalt durch die Reformierrohrwand in das Katalysatorbett.

Bei der Versuchsanlage EVA I wird die Aufgabe des HTR durch den elektrischen Helium-Erhitzer E5 simuliert. Die Prozeßdampferzeugung im gasbefeuerten Dampferzeuger E1, die Erdgasvorheizung im Wärmetauscher E2 und die Produktgaskühlung im Wärmetauscher E6 dienen allein der zweckmäßigen Parametereinstellung für das Experiment und nicht einer wirtschaftlichen Wärmenutzung.

Das mit einem konventionellen Reformierungskatalysator gefüllte Reaktionsrohr hat mit 10 m Länge und 100-200 mm Innendurchmesser industrieübliche Abmessungen.

Bei der Verbindung von EVA I mit ADAM I strömt das kalte, trockene Produktgas (ca. 600 Nm³/h) aus der Reformierungsanlage in die Methanisierungsanlage und wird dort in den elektrischen Vorheizern H103 und H105 auf die Zündtemperatur der heterogen katalysierten Methanisierungsreaktion von etwa 300 °C erhitzt.

Das Gas durchströmt nacheinander die drei Reaktionsstufen und wird hinter jeder Stufe auf die Zündtemperatur der nachfolgenden Stufe abgekühlt. Am Ende des Verfahrens wird dem Produktgas das Reaktionswasser - etwa 45 Gewichtsprozent des Gesamtmassenstromes - im Kondensatabscheider B101 entzogen. Das trockene Produktgas mit einem Methangehalt von \approx 81 Vol% wird nun über den Kompressor K102 zur Reformierungsanlage EVA I zurückgeführt, so daß eine Erdgas-Nachspeisung nicht mehr notwendig ist. Der Kreislauf arbeitet nun ohne Gasverbrauch, wenn man von Leckagen und gelösten Gasen in den jeweiligen Kondensaten auf der Seite der Methanreformierung und Methanisierung absieht. Auch im Fall der Methanisierungsanlage dienen die wärmetauschenden Systeme allein der Parametereinstellung für das Experiment, nicht einer wirtschaftlichen Wärmenutzung.

Die drei Reaktionsstufen sind als adiabate Systeme mit katalytischen Festbetten ausgelegt. Der Auslegungsdruck beträgt 40 bar. Die in Bild 1 dargestellte Produktgasrückführung von E 101 vor H 105 dient der Begrenzung der max. adiabaten Temperatur im 1. Methanisierungsreaktor.

ADAM I ist die erste Pilotanlage zur Methanisierung CO-reicher Gase, bei der in einem dreistufigen Prozeß eine Methanisierung zwischen 600 und 270 °C unter technischen Bedingungen durchgeführt wird.

3.2.2 Versuchsprogramm

Mit der Methanisierungsanlage ADAM I werden in Verbindung mit der Methan-Reformierungsanlage EVA I die folgenden Problemstellungen betrachtet:

- Erprobung verschiedener Systeme zur Methanisierung und Wärmeauskopplung innerhalb eines mehrstufigen Prozesses;
- Untersuchung der Systeme im Hinblick auf Lastwechsel (30 - 100 %), Störfälle, An- und Abfahrvorgänge und Reduktionsverhalten von Katalysatoranordnungen;
- Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines Kreislaufbetriebes mit ADAM I und EVA I.

Hierfür steht mit ADAM I eine Versuchsanlage zur Verfügung, die durch die folgenden Verfahrensmerkmale gekennzeichnet ist:

- 3-stufiges Methanisierungsverfahren mit einer Produktgasrückführung vor die 1. Stufe;
- 3-stufiges Methanisierungsverfahren mit einer Produktgasrückführung vor die 2. Stufe, so daß in der 1. Methanisierungsstufe eine Methanisierung ohne Produktgasrückführung bei Reaktionsbettaustrittstemperaturen von ca. 800 °C durchgeführt werden kann;
- Aufheizung des Systems mit Stickstoff bzw. Katalysatorreduktion der einzelnen Methanisierungsstufen mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 500 °C;
- Betrieb des Kompressors für die Produktgasrückführung bei Temperaturen oberhalb 200 °C, so daß der im rückzuführenden Produktgas befindliche Wasserdampf nicht auskondensiert werden muß;

- separate Dampfeinspeisung vor dem 1. Reaktionsbehälter;
- Auslegung der Katalysatorschüttvolumina für alle 3 Reaktionsstufen in der Weise, daß ein Produkt mit mehr als 80 Vol % CH₄ im trockenen Produktgas über 8000 h erreicht werden kann:

$$1. \text{ Stufe: } V_{R101} = 0,3 \text{ m}^3$$

$$2. \text{ Stufe: } V_{R102} = 0,1 \text{ m}^3$$

$$3. \text{ Stufe: } V_{R103} = 0,1 \text{ m}^3.$$

3.2.3 Versuchsergebnisse

Durch Zusammenschaltung der Versuchsanlagen EVA I und ADAM I konnte zum erstenmal ein Fernenergiesystem in Betrieb genommen und in seinem Verhalten analysiert werden. Dabei erfolgte die Wärmeaufnahme (EVA I) mittels Helium bei Temperaturen bis 1000 °C, der Transport des kalten Produktgases (CO, H₂) wurde über eine 20 m-lange Gasleitung vorgenommen, und die abschließende Wärmeauskopplung wurde bei einem Temperaturniveau von 600 °C und niedriger durchgeführt. 300 kJ/s nutzbare Wärme konnten dabei auf der Seite des Verbrauchers (ADAM I) abgeführt werden. In einem insgesamt 4 Wochen dauernden erfolgreichen Probetrieb konnte auch das geschlossene Kreislaufsystem demonstriert werden, bei dem das in ADAM I erzeugte Produktgas als Einsatzgas zur Seite der Wiedereinkopplung an EVA I zurücktransportiert wurde.

Im Probetrieb wurden die folgenden Programmpunkte im Verbund mit EVA I gefahren:

- Reduktion des Katalysators in der 1. Methanisierungsstufe mit Wasserstoff bei 500 °C, 20 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 4000 l/h;
- 3-stufige Methanisierung auf der Basis des Referenzfalles, wie er nachfolgend näher beschrieben wird;
- Notabstellung des Systems mit kurzfristigem Anlagenstillstand und anschließendem Wiederaufstarten der Anlage;
- Notentlastung des Systems mit Druckentlastung und Stickstoffeinspeisung;

- Teillastbetrieb auf der Seite der Methanisierung;
- Dampfeinspeisung vor der 1. Methanisierungsstufe;
- Kreislaufbetrieb durch Rückführung des Produktgases der Versuchsanlage ADAM I in die Versuchsanlage EVA I.

Zunächst soll am Beispiel des Referenzfalles das Verhalten der Methanisierungsanlage ADAM I im Verbund mit der Erdgas-Dampfreformierungsanlage EVA I aufgezeigt werden.

Die Inbetriebnahme der Anlagen EVA I und ADAM I erfolgt getrennt, wobei in EVA I das Produktgas der Reformierung über die Fackel abgeblasen wird, während ADAM I nach sorgfältiger Spülung mit Stickstoff und Aufdrücken der Anlage mit Stickstoff (20 %) und Wasserstoff (80 %) im Kreislauf über alle drei Reaktionsstufen auf Betriebstemperatur (ca. 300 °C) aufgeheizt wird. Bei Einspeisung des Synthesegases steigt die max. Reaktionsbettemperatur im 1. Methanisierungsreaktor nicht schneller als 40 °C/h, die Druckregelung am ADAM I-Austritt läßt das methanreiche Produktgas abströmen. An den Wärmetauschern E101 und E102 werden die Eintrittstemperaturen der nachfolgenden Methanisierungsstufen eingestellt.

Wenn die gesamte Synthesegasmenge von EVA I in die Methanisierungsanlage strömt, wird durch entsprechende Ventilumschaltung eine Produktgasrückführung anstatt von der 3. Stufe von der 1. Stufe (R101) vor H105 eingestellt. In allen Betriebsfällen beträgt die Kompressoreintrittstemperatur (K101) ca. 200 °C bei konstanter Kompressordrehzahl.

Bild 3.14 und Tabelle 3.4 zeigen nun die charakteristischen Betriebsdaten von ADAM I für den Referenzfall, wobei die Gaseinspeisung in die Reformierungsanlage EVA I zu 50% durch Erdgaseinspeisung und zu 50% durch Produktgaseinspeisung von ADAM I erfolgte:

Es ist festzuhalten:

- die geforderte Produktspezifikation von mehr als 81 Vol% CH₄ wird in der gesamten Probetriebszeit von 550 h erreicht;

ADAM I -Versuchsanlage
zur Methanisierung

Versuch Nr. 440 Bez. Testlauf Ges. s. Tabelle 37
Datum: 25.3.1979 Beginn 9.00 h Ende: F

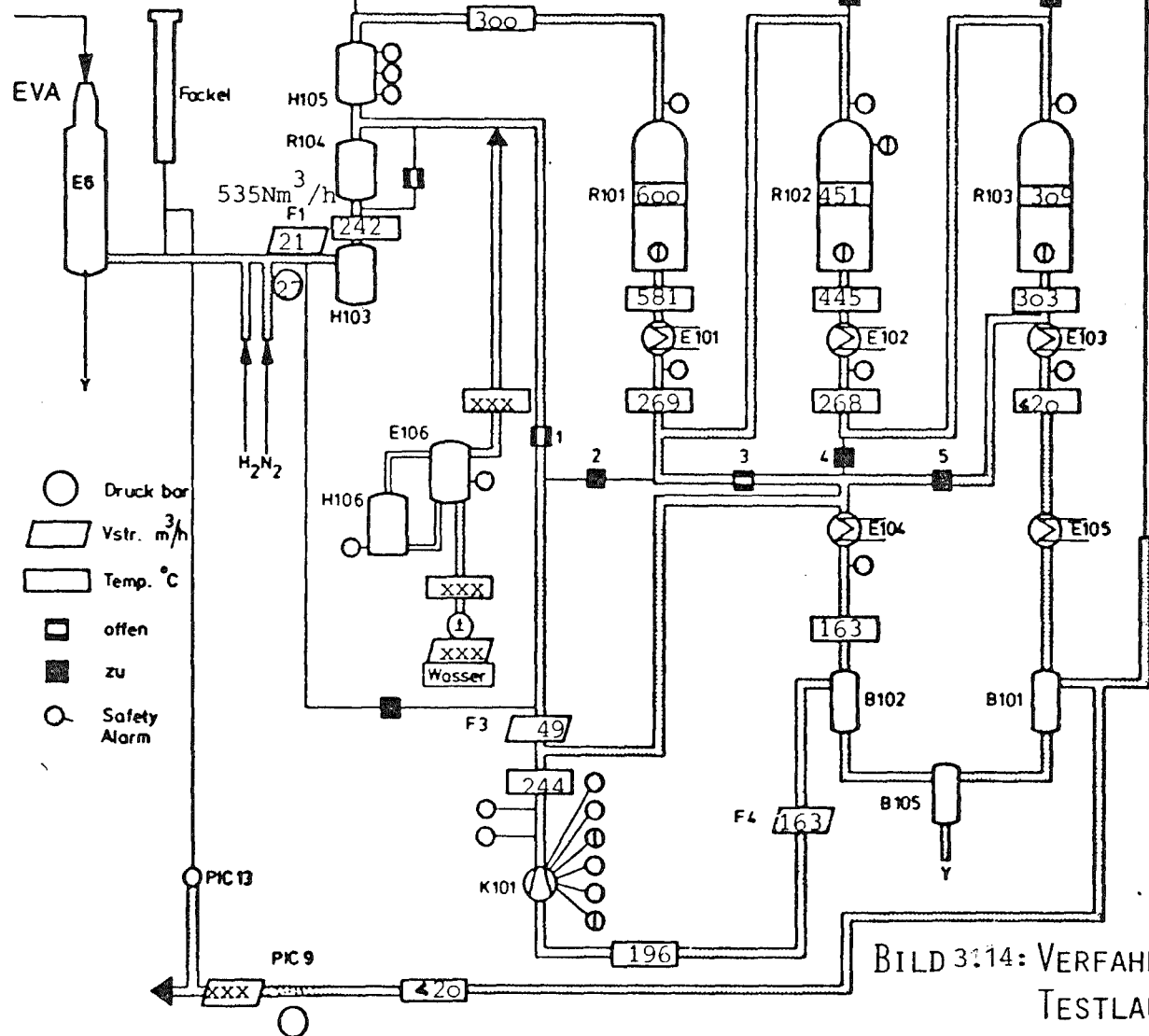


BILD 3.14: VERFAHRENSDATEN
TESTLAUF ADAM I (NFE)

	von EVA I	R1o4 ZnO-Bett ein/aus	K1o1 ein/aus	R1o1 ein	R1o1 aus	R1o2 aus	R1o3 aus	Produkt
Gas Nm ³ /h	535	535	881	1416	1255	348	334	191
Druck bar	27,3	27,3	34	27,2	27,1	27,05	27,0	27,0
Temp. °C	15	243/227	196/244	300	604	451	303	23
H ₂ O Mol %	-		29,82	19,19	29,82	38,84	43,06	0,10
CH ₄ Mol %	11,30		37,44	28,12	37,44	44,36	47,28	82,95
CO Mol %	9,84		1,17	4,28	1,17	0,00	0,00	0,00
CO ₂ Mol %	8,96		4,46	6,13	4,46	2,07	0,95	1,67
H ₂ Mol %	65,45		20,96	36,88	20,96	8,10	1,77	3,11
N ₂ Mol %	4,40		6,15	5,41	6,15	6,64	6,93	12,16
Approach CH ₄ /°C	-	-	-	-	5	5	5	-
rel. Umsatz CH ₄ /%	-	-	-	-	79	93	97	-
Raumgeschwindigkeit m/s	-	900	-	4453	3946	3823	4021	-
		E1o4			E1o1	E1o2	E1o3/5	
Energie auskoppl./KJ/s	-	- 98	-	-	226	37	123	
	H1o3		H1o5					
Energie auskoppl./KJ/s	48	-	85	48	-	-	-	-

Tabelle 3.4 EVA I - ADAM I Meßpunkt 44o vom 25.3.1979
Testlauf mit 50% Kreislauf

- die max. Reaktionsbettemperatur in der 1. Stufe von 600 °C kann über die Produktgasrückführung konstant gehalten werden;
- der Druckabfall über alle 3 Reaktionsstufen beträgt weniger als 0,5 bar;
- alle Reaktionsbetteintrittstemperaturen werden mit einer Schwankung von ± 1 °C eingehalten;
- in allen drei Reaktionsbetten wird das der Reaktionsbettaustrittstemperatur entsprechende thermodynamische Gleichgewicht eingestellt;
- 80 % der möglichen Methanbildung läuft in der 1. Stufe bei einer Austrittstemperatur von 600 °C am Katalysator MCR-2X ab;
- es ist möglich, den größeren Anteil der auskoppelbaren Energie auf einem Temperaturniveau von 600 °C bereitzustellen;
- der hohe Restanteil von Stickstoff im Produktgasstrom wird durch den Einsatz von holländischem Erdgas in die Reformierungsanlage hervorgerufen, und
- der Kreiselkompressor (Sundyne) mit einem Sperrwassersystem fördert bei einer Drehzahl von 28000 Umdrehungen pro Minute bei $\Delta P = 7$ bar und $\Delta T = 48$ °C einen konstanten Förderstrom von 2543 Nm³/h, wobei der dem Prozeß zufließende Teilstrom von 881 Nm³/h über einen bei 244 °C arbeitenden Turbinenradzähler (Tylors) geregelt wird. Die Leistungsaufnahme des Kompressors ist wegen einer unzureichenden Baureihen Anpassung an die vielfältigen Verfahrensvarianten von ADAM I unverhältnismäßig hoch.

Bild 315 zeigt für den 1. Methanisierungsreaktor, der mit dem Hochtemperatur-Katalysator MCR-2X (HTAS) ausgerüstet ist, die Anordnung der Temperaturmeßstellen im Reaktionsbett und das dem dargestellten Meßpunkt entsprechende Temperaturprofil im Reaktionsbett. Die Reaktionszone beträgt weniger als 20 cm und der radiale Gradient bei max. Reaktionsbettemperatur von 600 °C weniger als 10 °C.

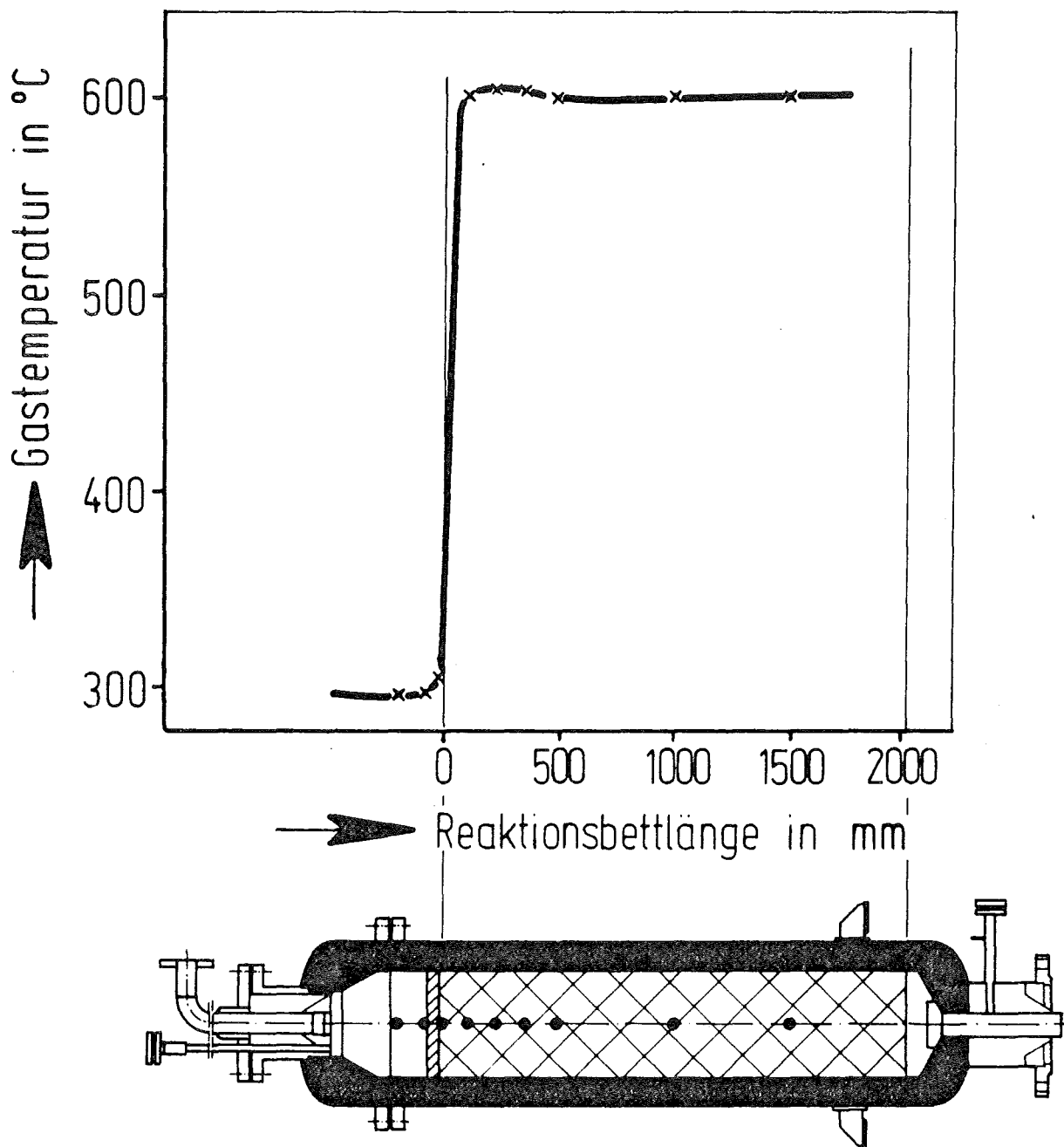


Bild 3.15 Temperaturprofil im Reaktionsbett der 1. Methanisierungsstufe während des Testlaufs von ADAM I (NFE)

Über die Länge des Reaktors ist die Temperaturkonstanz hervorragend, wobei bei einer Außenwandtemperatur des Druckbehälters von ca. 200 °C die Wärmeverluste ca. 14 kJ/s betragen.

Während des Probetriebs konnte in einem weiterführenden Experiment gezeigt werden, daß bei einer Absenkung der Reaktionsbetttemperatur in der 1. Stufe von 600 °C auf 462 °C durch Erhöhung der Produktgasrückführung der 1. Stufe von 881 Nm³/h auf 2250 Nm³/h eine Gleichgewichtseinstellung hinter der 1. Stufe erreicht wird, die einer Temperatur von ca. 480 °C entspricht. Bei der hierbei vorliegenden doppelt so hohen Raum- und Lineargeschwindigkeit wird die Reaktionszone von weniger als 20 cm in dem beschriebenen Fall auf die gesamte Reaktionsbettlänge von 200 cm ausgedehnt.

Tabelle 3.5 gibt eine Übersicht aller im Probetrieb ausgeführten Versuchsläufe mit zeitlicher Zuordnung und Angabe der Betriebs- bzw. Rechnerauswertungsprotokolle. Alle Angaben zum Probetrieb sind in einem 200-seitigen internen Abschlußbericht für den ADAM I-Probetrieb im Institut für Reaktorbauelemente dokumentiert.

3.2.4 Betriebserfahrungen

Während des Probetriebs wurde eine sichere Reaktionsführung bei verschiedenen Prozeßabläufen demonstriert. Durch einige Beispiele im Normalbetrieb und Beschreibung des Verhaltens der Anlage in Störfällen soll nachstehend die Dynamik des Methanisierungsprozesses beschrieben werden.

Reduktion

Die im Probetrieb eingesetzten Katalysatoren MCR-2X und MCR-4 werden im vorreduzierten Zustand angeliefert. Um auch andere Katalysatoranordnungen testen zu können, ist die Anlage mit Absperrventilen und Leitungen ausgerüstet, so daß die Katalysatorschichten der drei Reaktoren einzeln reduziert werden können. Dies geschieht durch Rückführung des Reduktionsgases Wasserstoff über den Kompressor. Während des Probetriebs werden die Reduktionsbedingungen im ersten Methanisierungsreaktor wie folgt eingestellt:

Die Anlage wird nach mehrmaligen Spülvorgängen mit Stickstoff durch ein H₂/N₂-Gasgemisch (Flaschenlager) auf einen Druck von 10 bar gebracht. Der

Tabelle 35: Probetrieb ADAM I - Übersicht

Datum	Programm Probetrieb	Bemerkungen	Meßpunkt	Verbund- Betrieb
14.2.- 15.2.	1	R101 auf 500 °C, 3 h Reduktion	Protokoll	-
15.2.- 20.2.	2	Fall A-Referenzfall	17.2.-2-429 19.2.-2a-430 20.2.-2b-431	90 h
	3	I-1, Ausfall FT-3A	Protokoll	
	5	I-2, Handauslösung	Protokoll	
21.2.- 6.3.	-	Betriebspause	-	-
7.3.- 9.3.	4	Fall C-Rec. um 3 Stufen I-1, TSAH 50 (K101) I-1, PSAL 55 (K101) u. Steuerluftausfall (IRB)	9.3.-4-433 9.3.-4a-434	39 h
10.3.	6	FFY-3A in Betrieb I-1, H ₂ O Einbruch von EVA	-	16 h
14.3.- 15.3.	6	Abfahren wegen Leckage in EVA, EVA-Aktivkohlewechsel ADAM-ZnO-Bettwechsel	-	7 h
16.3.- 18.3.	6	Fall A	17.3.-6-435 18.3.-6a-436	57 h
18.3.	7	T _{ein, R101} : 300 → 350 °C TIC 2, FFY in Betrieb	Protokoll	3 h
18.3.- 21.3.	10	Kreislauf: EVA-ADAM	20.3.-10-437 21.3.-10a-438	75 h
22.3.- 25.3.	11	Testlauf	22.3.-11-439 25.3.-11a-440 Protokoll	82 h
25.3.- 26.3.	9	Fall H, EVA:H ₂ O/CH ₄ =4/1 T _{aus} =850 °C P = 20 bar I-1, K101 Ölwechsel	26.3.-9-441	36 h
27.3.	8	Lastwechsel ADAM	27.3.-8-442	24 h

Tabelle 3.5: Fortsetzung

Datum	Programm Probetrieb	Bemerkungen	Meßpunkt	Verbund- Betrieb
28.3.	12	30 kg/h H ₂ O-Einspeisung in ADAM I 150 kg/h Dampferzeugung 4 h Betrieb	28.3.-12-443	24 h
29.3.- 31.3.	10	Kreislaufbetrieb	31.3.-10b-444 Protokoll	72 h
1.4.	2	Reproduktion von Meßpunkt 2-429	1.4.-2c-445	12 h
1.4.	15	Recycling um 1. Stufe T _{aus} 1. Stufe 460 °C	1.4.-15-446	6 h
2.4.	13	Kompressor-Kennlinie	Protokoll	12 h
1.4.- 3.4.	14	Abfahren der Anlage	Protokoll	-

ADAM I - Betriebszeit 28 Tage

Verbundbetrieb 550 h

EVA I - Betriebszeit 36 Tage

Katalysator wird dann mit Wasserstoff reduziert; dabei ist ein gewisser Stickstoffgehalt im Reduktionsgas für den Kompressorbetrieb günstig.

Mit Hilfe des Kompressors wird das Gas in der Weise zurückgeführt, daß die Raumgeschwindigkeit über der Katalysatorschicht $4.000 \text{ Nm}^3/\text{h H}_2 \text{ pro m}^3$ Katalysator beträgt. Im Katalysatorbett liegt eine max. Gastemperatur von 500°C vor. Im Luftkühler Elo4 wird das rückgeführte Reduktionsgas auf 30°C heruntergekühlt und das im Reduktionsprozeß gebildete Wasser auskondensiert.

Nach Abschluß der Reduktion werden Erhitzer und Kompressor abgestellt und die Katalysatorschicht bis zum Anfahren, d.h. zur Inbetriebnahme des Katalysators, unter Druck gehalten.

Automatischer Betrieb:

Die Regelung des rückgeführten Produktgasstromes wird von einem Regelventil ausgeführt, das sein Regelsignal von einem Turbinenradzähler im rückgeführten Gasstrom empfängt. Die Einsatzgasmenge wird ebenfalls durch einen Turbinenradzähler gemessen.

Die Austrittstemperatur des 1. Methanisierungsreaktors (Referenzfall) hängt vom Verhältnis der Einsatzgasmenge zum rückgeführten Gasstrom ab. Deswegen sind die zwei genannten Mengenmessungen miteinander in einem Verhältnisregler verbunden. Der Sollwert für die Regelung der Gasrückführung wird über die Einsatzgasmenge eingestellt. Damit wird das Gasrückführungsverhältnis konstant gehalten.

Eine Temperaturmessung am Austritt des 1. Reaktors gibt ein Signal, das zusammen mit dem Signal aus dem Verhältnisregler zu einer Computereinheit geleitet wird. Dieses Signal korrigiert bei Abweichung der Austrittstemperatur das Gasrückführungsverhältnis.

Die Leistungsfähigkeit dieser Verhältnis-Kaskaden-Regelung wurde im Probebetrieb bei konstanter Reaktoraustrittstemperatur unter Veränderung der Eintrittstemperatur des ersten Reaktors von 300 auf 350°C und umgekehrt überprüft.

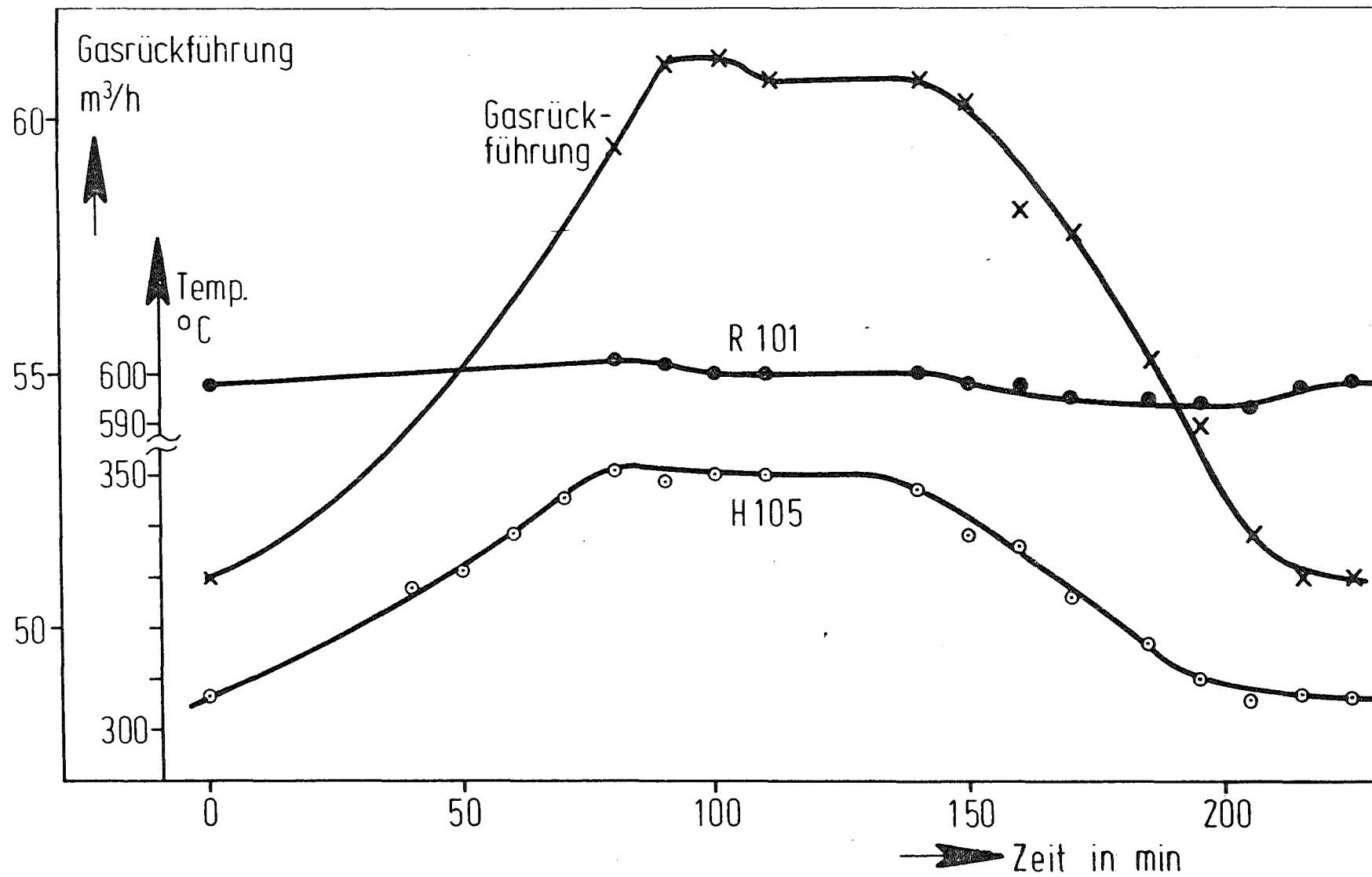


Bild 3.16: Betriebsdaten für ADAM I bei automatischer Änderung von $T_{\text{ein, R101}}$ von 300 auf 350 °C und zurück

Die Eintrittstemperatur wurde über 200 Minuten automatisch auf- und abgefahren, wobei die Austrittstemperatur am R101 maximal 5 °C von der anfänglichen Temperatur (600 °C) abwich. Die rückgeführte Gasmenge stieg dabei um 21 % und fiel anschließend bei Absenken der Eintrittstemperatur auf 300 °C wieder auf den Anfangswert zurück. Die Ergebnisse sind in Bild 3.16 graphisch dargestellt.

Lastwechsel

Von Referenzfallbedingungen ausgehend wurde die Einsatzgasmenge von 100 % auf 50 % abgesenkt; hierbei wurden die Eintrittstemperatur von R 101, das Gasrückführungsverhältnis und die Austrittstemperatur von R 101 und die Eintrittstemperaturen von R 102 und K 101 ebenfalls automatisch geregelt.

Bei diesem 50 % Lastbetrieb stellten sich bei etwas veränderten Temperaturprofilen in den Reaktoren die den Austrittstemperaturen der Katalysatorschüttungen entsprechenden Gleichgewichte ein.

Störfälle

Um unerwartete und unvorausehbare Überschreitungen der Anlagenauslegungsdaten zu vermeiden, ist die Anlage mit einem umfassenden Alarm- und Verriegelungssystem ausgerüstet. Alarme werden in der Meßwarte durch Leucht- und Hupsignale angegeben. Die Alarmgrenzwerte sind so gewählt, daß die Alarme bereits bei mäßigen Abweichungen von den normalen Betriebsbedingungen erfolgen.

Die Absicherung der Anlage gegen Überschreitung der Auslegungsdaten erfolgt durch das Verriegelungssystem, das in zwei Verriegelungskreise, I-1 und I-2, eingeteilt ist; die Anlage ist zusätzlich mit Sicherheitsventilen ausgestattet.

Der Kreis I-1 sorgt für die automatische Einblockung der Anlage bei verschiedenen Arten von Störfällen. Die Anlage wird eingeblockt, ohne den Betriebsdruck und die Betriebstemperatur wesentlich abzusenken, wodurch bei kurzfristigen Stillständen ein Wiederanfahren weitgehend erleichtert wird.

Der Kreis I-2 wird bei solchen Störfällen aktiviert, bei denen druckhaltende Teile der Anlage, evtl. durch zu hohe Temperaturen, gefährdet sind.

Bei Verriegelung von Kreis I-2 wird die Anlage automatisch abgestellt und zusätzlich auf atmosphärischen Druck entspannt. Dabei wird Stickstoff zur Spülung der Anlage eingespeist.

In simulierten Störfällen wurden beide Notabschaltvorgänge mit Erfolg getestet.

Auswertungssystem

Das ganze Anlagensystem wird im Betrieb über eine Datenerfassung und einen direkten Rechneranschluß bilanziert und erlaubt somit eine schnelle Aufklärung von Betriebsfehlern und einen direkten Zugriff zu den Ergebnissen (Dokumentation in Vorbereitung). Die Versuchsplanung der Experimente und die Analyse des dynamischen Verhaltens des Systems erfolgt mit Hilfe des thermodynamischen Fernenergie-Modells für die Anlage EVA I - ADAM I (JÜL-1232).

Erfahrungen mit dem Auswerteprogramm ADAM

Vor Inbetriebnahme der Versuchsanlage ADAM I wurde das Programm in mehreren Simulationstestläufen, entsprechend den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der Reaktoren bzw. Wasserdampfzugabe, auf volle Funktionsfähigkeit überprüft. Zuvor wurden alle Unterprogramme ihrerseits mit Hilfe kleiner Haupt-(Rahmen-)Programme getestet, die dergestalt aufgebaut waren, daß bekannte Literaturdaten unter Verwendung der Unterprogramme berechnet werden mußten. Der bereits in EVA I getestete Online-Datentransfer konnte unverändert übernommen werden, so daß mit Versuchsbeginn das Programm zur Verfügung stand und erste Ergebnisse lieferte.

Um Übersichtlichkeit und Flexibilität des Programms zu gewährleisten, wurde eine Aufteilung der Daten auf verschiedene Dateien vorgenommen (siehe Abb.3.17).

- ADAMKONS

In der genannten Datei werden alle für einen Versuchszyklus konstanten

Aufruf: A D A M
=====

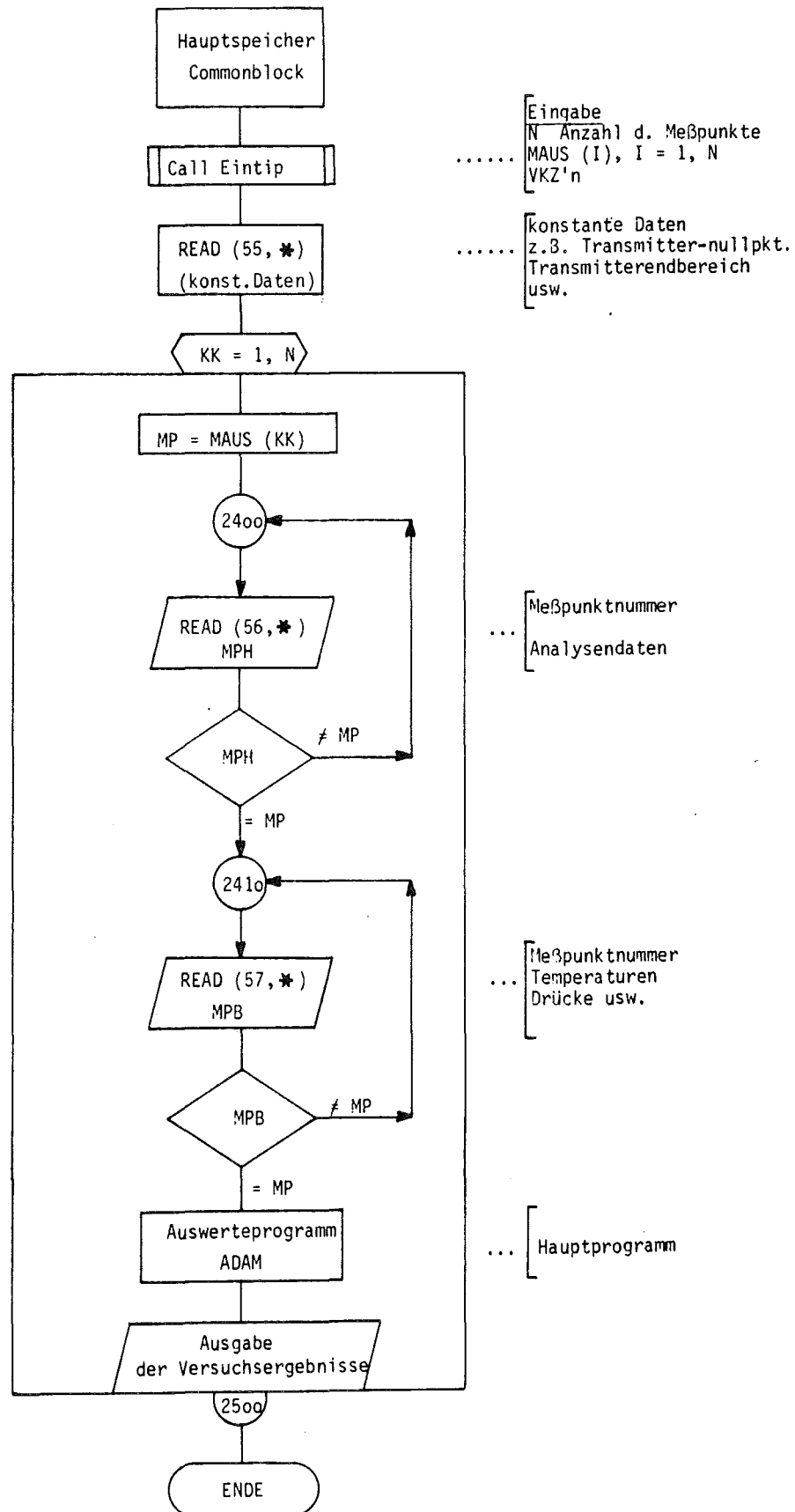


Abb.3.17: Aufbau des Auswerteprogramms ADAM

Daten aufgenommen. Dazu gehören Kanalangaben, Transmitternull- bzw. Endbereiche, Schütthöhen der Katalysatorfüllungen und die Durchmesser der Katalysatoren.

Sollte während des Versuchsbetriebes z.B. ein Thermoelement versagen, so muß lediglich die Kanalnummer des ausgefallenen Elements gegen die des bereits installierten Ersatz-Thermoelementes ausgetauscht werden.

- ADAMHAND

In dieser Datei werden alle Gasanalysen (trocken) der Versuche gespeichert. Jedem Versuch wird dabei eine Meßpunktnummer zur leichteren Auffindbarkeit zugeordnet.

Zur Zeit werden die mittels Gaschromatographie ermittelten Gaszusammensetzungen von Hand auf die Datei übertragen, jedoch soll auch dieser Vorgang im Onlinetransfer erfolgen. Die dazu notwendigen Maßnahmen am elektronischen Übertragungssystem werden z.Z. durchgeführt.

Der erste Schritt zur Automatisierung der Gasanalytik war bereits bei der Inbetriebnahme der Versuchsanlage ADAM I vollzogen worden; d.h. zum Zeitpunkt der Meßwertaufnahme werden alle Gasproben gleichzeitig gezogen und anschließend nacheinander im Gaschromatographen analysiert.

Bei "handübertragenen" Werten können Lese- und somit Übertragungsfehler auftreten. Durch Aufsummierung der Molenbrüche der einzelnen Gasbestandteile wurde im Auswertprogramm diesem Umstand Rechnung getragen, indem dem Benutzer bei fehlerhafter Übertragung eine Warnung zugeht.

- ADAMBAND

Unter Voransetzung der jeweiligen Meßpunktnummer werden in der o.g. Datei alle gemessenen Digitalwerte in Millivolt, die den verschiedenen Temperaturen, Drücken, Differenzdrücken usw. entsprechen, gespeichert.

In Verbindung mit der Datei ADAMKONS ist jeder Digitalwert genau fixiert. Die Kanalangabe stellt dabei die Verbindung zwischen Versuchsanlage und Rechenprogramm her, d.h. Zuordnung zu einer bestimmten Temperatur oder einem Druck und die dazu angegebenen Transmitternull- bzw. Endbereiche ermöglichen im Auswertprogramm die Umrechnung in physikalische Größen.

- ADAMAUS

Entsprechend ihrem Namen werden in dieser Datei die ausgewerteten Daten gespeichert. Um den Aufbau der Ausgabedatei übersichtlich zu gestalten, wurde die Aufteilung in Form einer Tabelle vorgenommen (siehe Tab. 3.6).

Zur Kennzeichnung werden die Namen des Verfahrensschemas, ergänzt durch Namen für wichtige rechnerische Zwischenschritte verwendet. Den berechneten Daten werden in der Tabelle 3.6 die dazugehörigen gemessenen Daten zur besseren Übersicht vorangestellt, ferner Angaben wie Meßpunktnummer, Datum, Art der Verfahrensführung etc.

Vor jeder Meßwertaufnahme wird das System auf volle Funktionsfähigkeit überprüft und die Meßdaten, soweit möglich, mit den Betriebsdaten verglichen. Sind keine Meßaufnehmer ausgefallen, werden die zwei Gaschromatographen gestartet. Nach ca. 10 Minuten ist das gesamte Probenentnahmesystem evakuiert und die Gasproben werden gezogen. Gleichzeitig wird ein Signal in die Meßwarte übertragen, so daß mit Hilfe des institutseigenen HP-Rechners die Meßwertaufnahme der digitalen Werte erfolgt. Als Eingabegrößen verlangt dieser Vorgang die Meßpunktnummer und Angabe der Kanäle, die angesteuert werden sollen. Spätestens nach 2 Minuten erfolgt eine Rückmeldung, ob die Daten im Online-Betrieb übertragen wurden.

Der limitierende Zeitfaktor bei der Auswertung eines Meßpunktes ist die Gasanalytik. Die beiden Chromatographen benötigen für eine vollständige Auswertung der acht Gasproben ca. 3 Stunden.

Die Übertragung der Daten auf die Datei ADAMHAND erfolgt wie oben beschrieben. Anschließend wird das Auswerteprogramm ADAM aufgerufen und nach Eingabe der Rahmeninformationen wie Meßpunktnummer, Art der Verfahrensführung etc. läuft die Auswertung der Daten innerhalb von ca. 0.23 Rechnerminuten ab. Das Ergebnis dieser Berechnungen kann, je nach Wunsch, am Terminal in der Meßwarte oder im ZAM ausgedruckt werden.

3.2.5 Erstellung eines Rechenmodells zur Beschreibung des Reaktionssystems der Methanisierung im katalytischen Festbett

Die Kenntnis vom Verhalten der Reaktoren sowohl bei Betriebs- als auch bei Teillast ist Voraussetzung für eine zweckmäßige Konstruktion des Reaktors und seines Regelsystems. Ferner ist die geschickte Wahl der Reaktionsführung

in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung und kann die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens ausschlaggebend beeinflussen. Die Dimensionierung eines Reaktors besteht im wesentlichen darin, diejenige Reaktorgeometrie und die dazugehörigen Betriebsverhältnisse festzulegen, die es erlauben, den Wert einer interessierenden unabhängigen Variablen, z.B. Umsatz oder Ausbeute, zu optimieren, und andererseits den kritischen Wert gewisser Größen, z.B. zulässige Katalysatortemperatur, nicht zu überschreiten. Die Erfassung solcher Phänomene ist bei der Berechnung eines katalytischen Festbettreaktors für Reaktionen mit starker Wärmetönung von besonderer Wichtigkeit; in diesem Falle können durch das Auftreten hoher örtlicher Uebertemperaturen Änderungen in der Selektivität und Aktivität des Katalysators eintreten und im Extremfall kann es zum Sintern des Katalysators kommen.

Zur mathematischen Modellierung von Schütttschichtreaktoren werden die Gesetze der Stoff-, Energie- und Impulsbilanz herangezogen. Bei einer vollständigen Energiebilanz müssen alle Energiearten mit erfaßt werden. Man bilanziert in der praktischen Anwendung jedoch nur eine Energieart, die Wärmebilanz. Die Impulsbilanz läßt man entweder unberücksichtigt oder trifft bestimmte Annahmen für den Druck- und Geschwindigkeitsverlauf im Reaktor.

Im folgenden wird die allgemeine Stoff- und Wärmebilanz in Worten dargestellt (bezogen auf die Komponente i).

Stoffbilanz:

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{Speicherung der} \\ \text{Masse von } i \text{ im} \\ \text{System in der} \\ \text{Zeiteinheit} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{dem System in} \\ \text{der Zeiteinheit} \\ \text{durch Strömung} \\ \text{zugeführte Mas-} \\ \text{se von } i \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{aus dem System in} \\ \text{der Zeiteinheit} \\ \text{durch Strömung} \\ \text{abgeführte Masse} \\ \text{von } i \end{array} \right] + \\
 & + \left[\begin{array}{l} \text{dem System im} \\ \text{der Zeiteinheit} \\ \text{durch Diffusion} \\ \text{zugeführte Masse} \\ \text{von } i \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{aus dem System} \\ \text{in der Zeitein-} \\ \text{heit durch Dif-} \\ \text{fusion abgeführ-} \\ \text{te Masse von } i \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{innerhalb des Systems} \\ \text{in der Zeiteinheit durch} \\ \text{chemische Reaktionen ge-} \\ \text{bildete (verbrauchte)} \\ \text{Masse von } i \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

MP Tag Mon Jahr Std Min Sek Zahl Anf Ende (D. Kanäle)
 44o 25 3 1979 9 19 27 211 o 21o

Auswertung ADAM I		Übersicht Analysenmeßstellen					Versuch	44o
Ort		GC 1	GC 2	GC 3	GC 4	GC 5	GC 6	BINOS 7
Trockene Gaszusammensetzung (PSI)								
	H ₂ O	o.oooo	o.oooo	o.oooo	o.oooo	o.oooo	o.oooo	--
	CH ₄	o.113o	o.348o	o.5335	o.5335	o.7252	o.83o4	o.8311
	CO	o.o984	o.o529	o.o167	o.o167	o.oooo	o.oooo	--
	CO ₂	o.o896	o.o758	o.o636	o.o636	o.o339	o.o167	--
	H ₂	o.6549	o.4563	o.2986	o.2986	o.1324	o.o311	--
	N ₂	o.o44o	o.o67o	o.o876	o.o876	o.1o85	o.1218	--
Verhältnis C/N		3.4221	3.56o3	3.5o23	3.5o23	3.4989	3.4784	--
Feuchte Gaszusammensetzung (XF)								
	H ₂ O	o.ooo6	o.1919	o.2982	o.2982	o.3884	o.43o6	--
	CH ₄	o.113o	o.2812	o.3744	o.3744	o.4436	o.4728	o.8295
	CO	o.o984	o.o428	o.o117	o.o117	o.oooo	o.oooo	--
	CO ₂	o.o896	o.o613	o.o446	o.o446	o.o2o7	o.o095	--
	H ₂	o.6545	o.3688	o.2o96	o.2o96	o.o81o	o.o177	--
	N ₂	o.o44o	o.o541	o.o615	o.o615	o.o664	o.o693	--
Max. Abweichung (Y) aus O/H,O/C,C/H für H ₂ O(%)		o.oo	3.88	2.o1	2.o1	o.88	4.38	--

Auswertung	ADAM I	VKZ 0111	ITURB 1	ISCH 1	Versuch 440	
Ort	VIP EIN	H 103	R 104	DS WA	MIP 1	DS REC
Gemessene Größen						
T _{EIN} / T / T _{AUS} (Grd. Celsius)	15.15	15.15 242.71	242.71 227.18	0.00	--	244.34
P _{EIN} / P / P _{AUS} (bar)	27.32	27.32 27.32	27.32 27.27	--	--	34.02
Berechnete Größen						
M (kg/h)	264.406	264.406	264.406	0.000	264.406	621.732
VN (Nm ³ /h)	535.259	535.259	535.259	--	535.259	881.050
T _{Tau} (Grd. Cel.)	--	--	--	--	--	168.91
DT (Grd.)	--	--	--	--	--	--
PL (KW)	--	50.00	--	--	--	--
DH (kJ/s)	--	47.76	-3.37	--	--	--
WAV (kJ/s)	--	2.24	--	--	--	--
XF (-)	GC 1	GC 1	GC 1			GC3/GC5/GC6
H ₂ O	0.0006	0.0006	0.0006	0.0000	0.0006	0.2982
CH ₄	0.1130	0.1130	0.1130	--	0.1130	0.3744
CO	0.0984	0.0984	0.0984	--	0.0984	0.0117
CO ₂	0.0896	0.0896	0.0896	--	0.0896	0.0446
H ₂	0.6545	0.6545	0.6545	--	0.6545	0.2096
N ₂	0.0440	0.0440	0.0440	--	0.0440	0.0615

Auswertung	ADAM I	VKZ 0111	ITURB 1	ISCH 1	Versuch 440	
Ort	MIP 2A	H 105	E 101	MIP 2B	E 102	E 103/105
Gemessene Größen						
$T_{\text{EIN}} / T / T_{\text{AUS}}$ (Grd. Celsius)	231.07	231.07 303.53	591.99 275.07	275.07	R 103 EIN 441.85 257.63	309.77 23.12
$P_{\text{EIN}} / P / P_{\text{AUS}}$ (bar)	27.27	27.27 27.25	27.22 27.13	27.13	27.13 27.47	27.44 26.96
Berechnete Größen						
M (kg/h)	886.138	886.138	886.138	264.406	264.406	264.406
VN (Nm ³ /h)	1416.308	1416.308	1255.761	374.711	347.632	334.047
T_{Tau} (Grd. Cel.)	--	150.91	169.05	--	180.68	184.43
DT (Grd.)	--	80.17	106.02	--	73.74	--
PL (KW)	--	50.64	--	--	--	--
DH (kJ/s)	--	47.44	-225.96	--	-36.96	-122.91
WAV (kJ/s)	--	3.20	--	--	--	--
XF (-)			GC 3		GC 5	GC 6
H ₂ O	0.1857	0.1857	0.2982	0.2982	0.3884	0.4306
CH ₄	0.2756	0.2756	0.3744	0.3744	0.4436	0.4728
CO	0.0445	0.0445	0.0117	0.0117	0.0000	0.0000
CO ₂	0.0616	0.0616	0.0446	0.0446	0.0207	0.0095
H ₂	0.3777	0.3777	0.2096	0.2096	0.0810	0.0177
N ₂	0.0549	0.0549	0.0615	0.0615	0.0664	0.0693

Auswertung	ADAM I	VKZ 0111	ITURB 1	ISCH 1	Versuch 440	
Ort	VIP AUS	DS KON	E 104	DS KOM	K 101	
Gemessene Größen						
T _{EIN} / T / T _{AUS} (Grd. Celsius)	23.12	23.12	275.07 196.49	196.49	196.49 244.34	
P _{EIN} / P / P _{AUS} (bar)	26.96	26.96	27.13 27.03	27.03	27.03 34.02	
DP (bar)	0.02575	--	--	--	7.45250	
Berechnete Größen						
M (kg/h)	Blende 148.95 150.19	115.458	1794.557	1794.557	1794.557	
VN (Nm ³ /h)	190.41 192.00	--	2543.051	2543.051	2543.051	
T _{Tau} (Grd. Cel.)	--	--	168.91		168.91	
DT (Grd.)	--	--	27.57		27.57	
PL (KW)	--	--	--	--	85.08	
DH (kJ/s)	--	--	-98.13	--	58.07	
WAV (kJ/s)	--	--	--	--	27.01	
XF (-)			GC3/GC5/GC6	GC3/GC5/GC6	GC3/GC5/GC6	
H ₂ O	0.0010	1.0000	0.2982	0.2982	0.2982	
CH ₄	0.8295	--	0.3744	0.3744	0.3744	
CO	0.0000	--	0.0117	0.0117	0.0117	
CO ₂	0.0167	--	0.0446	0.0446	0.0446	
H ₂	0.0311	--	0.2096	0.2096	0.2096	
N ₂	0.1216	--	0.0615	0.0615	0.0615	
Energie-Bilanz	ZUE = - 492.44 kJ/s		ABE = 483.96 kJ/s		WAF = 0.983 (-)	

Auswertung		ADAM I	Versuch 440	
Ort		R 101	R 102	R 103
Gemessene Größen				
T _{EIN}	Reaktor	302.93	267.80	257.63
T _{EIN}	KAT-Bett	299.73	267.02	252.05
T _{AUS}	KAT-Bett	604.42	451.14	308.90
T _{AUS}	Reaktor	591.99	441.85	309.77
(Grd. Celsius)				
P _{AUS}	(bar)	27.22	27.13	27.44
DP	(bar)	0.02512	0.00000	0.02569
Berechnete Größen				
M	(kg/h)	886.138	264.406	264.406
VN _{EIN/AUS}	Nm ³ /h	1416.308/ 1255.761	374.711/ 347.632	347.632/ 334.047
WAV	(kJ/s)	-3.10	0.80	-2.13
DH REAL	(kJ/s)	210.40	35.24	10.24
DH IDEAL	(kJ/s)	208.49	33.96	11.84
T _{AUS}	IDEAL			
(Grd. Celsius)		602.22	445.18	317.10
XF	REAL (-)	GC 3	GC 4	GC 6
	H ₂ O	0.2982	0.3884	0.4306
	CH ₄	0.3744	0.4436	0.4728
	CO	0.0117	0.0000	0.0000
	CO ₂	0.0446	0.0207	0.0095
	H ₂	0.2096	0.0810	0.0177
	N ₂	0.0615	0.0664	0.0693
XF	IDEAL (-)			
	H ₂ O	0.3042	0.3941	0.4323
	CH ₄	0.3789	0.4473	0.4734
	CO	0.0109	0.0004	0.0000
	CO ₂	0.0427	0.0189	0.0056
	H ₂	0.2011	0.0726	0.0202
	N ₂	0.0622	0.0666	0.0685
XF	EQUAL (-)			
	H ₂ O	0.3024	0.3911	0.4331
	CH ₄	0.3772	0.4447	0.4736
	CO	0.0112	0.0005	0.0000
	CO ₂	0.0422	0.0185	0.0043
	H ₂	0.2041	0.0774	0.0192
	N ₂	0.0629	0.0678	0.0698

Wahrscheinl.
HCR-4

Approach (Grd.)										
CH ₄			4.71			3.76			6.49	
CO			2.94			-138.44			0.82	
CO ₂			21.71			15.09			68.04	
Faktor Z (-)			1.009			1.038			0.865	
VN AUS (Nm ³ /h)										
REAL			1255.761			347.632			334.047	
IDEAL			1249.819			345.877			336.966	
EQUAL			1253.499			347.301			336.999	
Rel. Umsatz (%)										
Q CH ₄	Q CO	Q CO ₂	-53.14	32.13	20.77	-65.87	20.75	45.10	-51.97	0.00 55.82
QID CH ₄	QID CO	QID CO ₂	-55.43	32.83	22.59	-68.22	20.03	48.22	-73.99	-0.01 74.01
QE Q CH ₄	QE Q CO	QE Q CO ₂	-54.94	32.59	22.87	-67.07	19.95	48.77	-74.97	0.01 79.83
Rel. Umsatz (%)										
Bez.auf Eingang										
CH ₄			-79.36			-93.19			-96.91	
CO			47.99			52.34			52.34	
CO ₂			31.02			40.49			44.49	
Abs.Umsatz (kmol/m ³ /h)										
CH ₄			-11.20			-6.80			-2.01	
CO			6.77			2.14			0.00	
CO ₂			4.38			4.66			2.16	
SV (l/h)			4453.80			4108.67			4178.27	
W (m/s)			0.19			0.13			0.13	
QB (Nm ³ /m ² /h)			8907.60			6573.45			6685.14	
ETA (kg/m/s)										
EIN AUS			0.0000221	0.0000302		0.0000203	0.0000254		0.0000193	0.0000210
RHO (kg/m ³)										
EIN AUS			7.9889688	5.8771563		9.6210279	7.6988239		10.9264278	10.2172823
PR (-)										
EIN AUS			0.52	0.63		0.61	0.70		0.70	0.76
RE (-)										
EIN AUS			279.04	230.64		255.53	203.06		338.54	308.09
Abstand zur Rußgrenze										
BCO / MZ (Grd. Celsius)										
KAT-Bett AUS			9.73	23.09		181.38	42.87		30.29	40.96
Reaktor AUS			-2.69	35.51		172.10	52.16		31.15	40.10
Kühler EIN			-2.69	35.51						
Kühler AUS			-319.61	352.43		-15.33	239.59			

Wärmebilanz:

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Zunahme in der} \\ \text{Zeiteinheit} \\ \\ \text{(Speicherung)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Zufluß-Abfluß} \\ \text{durch Strömung} \\ \text{in der Zeit-} \\ \text{einheit} \\ \text{(konvekt.)} \\ \text{Transport} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Zufluß-Abfluß} \\ \text{durch Leitung} \\ \text{in der Zeit-} \\ \text{einheit} \\ \text{(kondukt.)} \\ \text{Transport} \end{array} \right] + \\ & + \left[\begin{array}{c} \text{Umwandlung} \\ \text{in der} \\ \text{Zeiteinheit} \end{array} \right] \end{aligned}$$

Für die Versuchsanlagen ADAM I und ADAM II wird bei stationärem Betrieb als 1. Schritt ein einphasiges, eindimensionales Modell erarbeitet. Die starke Exothermie des Methanisierungsprozesses macht jedoch vielleicht eine zweidimensionale Berechnung notwendig. Die o.g. Stoff- und Wärmebilanz stellt ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen dar, die im Fall eines adiabatisch arbeitenden Reaktors auf einen Satz gewöhnlicher, wenn auch gekoppelter, Differentialgleichungen zurückgeführt werden kann.

Gleichung 1 stellt formal den Konzentrationsverlauf der Komponente i über der Reaktionsbettlänge dar; Gleichung 2 den Temperaturverlauf.

$$\frac{df_i}{dx} = \tau \cdot \frac{\bar{M}_0}{\rho_0} \cdot r_{i,eff}(T, f_1, \dots, f_n) \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\tau}{\rho_0 \cdot c_p} \sum_i (-\Delta H_{Ri}) \cdot r_{i,eff} - \frac{2 \cdot \tau \cdot \alpha_w}{\rho_0 \cdot c_p \cdot R_0} (T - T_w) \quad (2)$$

Die verschiedenen Teilphänomene, Randbedingungen werden z.Z. formuliert und programmiert.

Ausblick

In weiterführenden Experimenten mit ADAM I sollen der Einfluß von Betriebsunregelmäßigkeiten auf das Verhalten der Methanisierungsanlage und die Dynamik des Fernenergie-Systems untersucht, Daten für die Erstellung mathematischer Modelle bereitgestellt, neue Komponenten wie der Einsatz eines Ejektors an der Stelle des Kompressors K101 und der Einsatz eines innengekühlten Re-

aktors getestet und das Verfahren der Methanisierung gemäß den durch das NFE-Projekt vorgegebenden Anforderungen optimiert werden.

Für die Untersuchung des geschlossenen EVA I/ADAM I-Betriebs wurde das vorhandene Fernenergie-Modell umgestellt und der Tatsache Rechnung getragen, daß im Betrieb CO_2 und CH_4 im Kondensatwasser gelöst und an entsprechenden Stellen vor EVA I- bzw. ADAM I CO_2 zugespeist werden kann. Die ersten Auswertungen, über die in II/79 im Zusammenhang mit dem Betrieb der Anlage im September und Dezember 1979 berichtet werden soll, zeigen die Beeinflussung des Kreislaufs durch unterschiedliche Gleichgewichtseinstellungen hinter EVA I und ADAM I und durch die Bilanzveränderung infolge CO_2 -Lösung bzw. Zusp eisung an verschiedenen Anlagenkomponenten.

3.3 Stand der Abwicklung der NFE-Versuchsanlage

ADAM I zum 1. September 1979

Die Versuchsanlage ADAM I wurde von der KFA Jülich GmbH, Abteilung Anlagenplanung und Bautechnik, am 5. April 1979 nach erfolgreichem Test- und Probetrieb abgenommen und dem Betreiber, dem Institut für Reaktorbauelemente, übergeben.

Unwesentliche Restarbeiten bzw. Mängel wurden in einer zum Abnahmeprotokoll gehörenden Aufstellung zusammengetragen und werden z.Zt. von HTAS durchgeführt bzw. beseitigt.

Im September 1979 wird der im Rahmen der Zusatzvereinbarung zum ADAM I - Liefervertrag vereinbarte Versuchsbetrieb mit Ejektor von KFA und HTAS gemeinsam durchgeführt.

Kosten

Obgleich eine Endabrechnung wegen noch ausstehender kleinerer Rechnungen bislang nicht durchgeführt werden konnte, zeigt eine vorläufige Kostenaufstellung, daß der für ADAM I kalkulierte Gesamtkostenrahmen unterschritten wird.

4. Zu Programmpunkt 3.5/6

Vorplanung, Bau und Betrieb einer großen Spaltrohranlage EVA II
sowie einer dazu passenden Methanisierungsanlage ADAM II

4.1 Stand der Abwicklung der NFE - Versuchsanlage EVA II/ADAM II
zum 1.9.1979

- Stand der ingenieurmäßigen Bearbeitung und Abwicklung

Die Arbeiten sind bis auf Korrekturen, die sich auf der Baustelle ergeben, abgeschlossen.

- Stand der Montage

Die Montagearbeiten für die Schwerpunkte

- . Apparate
- . Maschinen
- . Rohrleitungen
- . Elektrotechnik
- . Meß- und Regelungstechnik
- . Steuerungstechnik
- . Stahlbau

sind abgeschlossen.

Restarbeiten auf dem Gebiet der Meß- und Regelungstechnik werden z.Zt. ausgeführt.

- Stand der baulichen Maßnahmen

Die Bauarbeiten an den Gebäude- und Anlagenteilen

- . Betriebsgebäude
- . Kompressorenhaus
- . Reaktorgerüst
- . Außenanlagen

sind bis auf geringfügige Restarbeiten im Bereich des Innenausbaus durchgeführt.

Die Anlagen des technischen Innenausbaus (Heizung, Klima-, Lüftungs-, Elektroanlagen) werden z.Zt. vom TÜV abgenommen und von den jeweiligen Lieferanten in Betrieb gesetzt.

- Infrastrukturarbeiten

Im Rahmen der Infrastrukturmaßnahmen werden z.Zt. die Feuerwehrstraße und die Umzäunung der Gesamtanlage erstellt.

Die Medienver- und entsorgung ist vollständig ausgeführt.

- Genehmigungsverfahren

Als letzte noch ausstehende Genehmigung wurde mit Schreiben vom 9. Jan. 1979 die Zustimmung des Gesellschafters "Land" zur Kostenberechnung "Bauliche Maßnahmen" erteilt.

- Ersatzteile, Werkstattausrüstung

Die Beschaffung der erforderlichen Ersatz- und Reserveteile sowie die Bereitstellung der Ausrüstungsgegenstände für die Bedarfswerkstatt ist im wesentlichen abgeschlossen.

Der für diese Positionen geschätzte Kostenumfang wird eingehalten.

- Kosten

Der kalkulierte Gesamtkostenrahmen für Planung, Lieferung, Montage und Inbetriebnahme wird nach heutigem Kenntnis- und Montagestand nicht überschritten.

Kostenerhöhungen für bauliche Maßnahmen und für die technischen Anlagenteile aufgrund von Auflagen der Genehmigungsbehörden sowie Planungs- und Ausführungsänderungen konnten durch die Position "Unvorhergesehenes" aufgefangen werden.

- Termine

Der im letzten Halbjahresbericht genannte Verzug von ca. 6 - 8 Wochen bei der Abwicklung der baulichen Maßnahmen und des technischen Anlagenteils konnte durch eine straffe Abwicklung und den zusätzlichen Einsatz von Personal, Überstunden und Samstagsarbeit praktisch vollständig aufgeholt werden, so daß die Inbetriebnahme Mitte September 1979 termingerecht aufgenommen werden kann. .

- Terminplan (s. Anlage)

- Zusätzliche Eichung der Helium-Mengenmeßstrecke

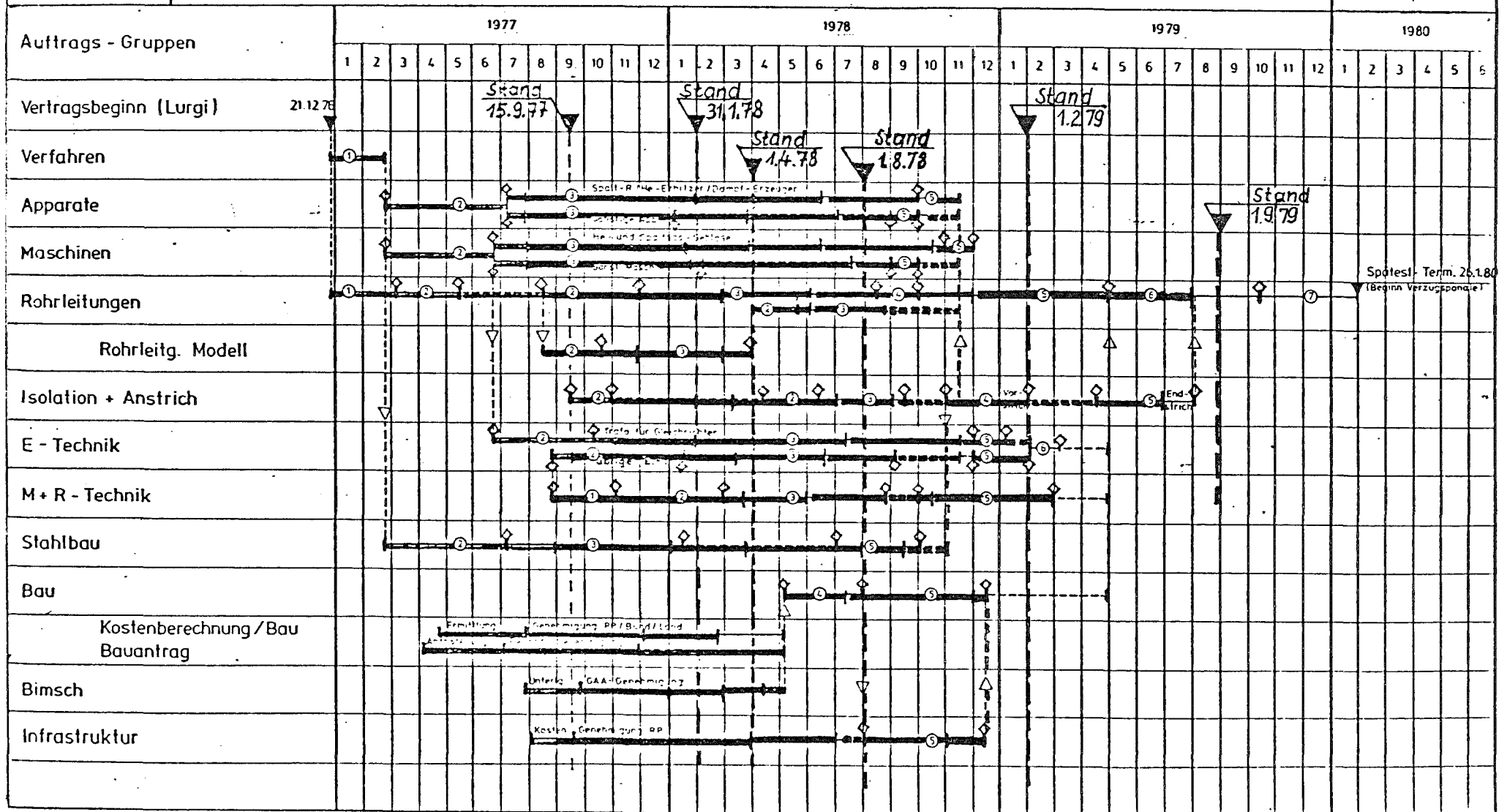
Die von der PL-NFE Anfang August 1979 gewünschte zusätzliche Eichung der Helium-Mengenmeßstrecke hat auf den Inbetriebnahmebeginn Mitte September 1979 zwar praktisch keinen Einfluß, wird jedoch die Inbetriebnahmephase insgesamt um ca. 4 Wochen verlängern. Die dadurch von Lurgi geltend gemachten zusätzlichen Personalkosten werden z.Zt. auf ca. 60 - 70 TDM geschätzt.

Im Falle einer Überschreitung des vertraglich vereinbarten Endabnahmetermins wird der Pönalebeginn um die durch die Eichung der Helium-Meßstrecke verursachten Verzögerung verschoben.

KFA Jülich
Abt. AP

Projektablauf / ADAM II + EVA II

105
Stand am:
1. Sept. 1979



- ① Schema, Aufstellungsplan, Auslegungsdaten
- ② Berechnung, Spezifikation / Anfrage, Bestellung
- ③ Lieferzeit (incl. Anlieferung KFA)

- ④ Vorfertigung bzw. Rohbau
- ⑤ Montage bzw. Innen- u. Endausbau
- ⑥ Funktionsprüfung, Anfahrbetrieb

- ⑦ Probebetrieb + Testlauf

4.2 Arbeiten zum Aufbau und zur Betriebsvorbereitung von ADAM II/EVA II

Von der NFE-Betriebsgruppe der ZFR wurden im Rahmen der vertraglich festgelegten Mitwirkung der KFA und nach ergänzenden Absprachen mit der Bauleitung folgende Aufgaben während der Montagearbeiten an der Versuchsanlage übernommen.

- Installation der vorgesehenen kompletten Versuchsinstrumentierung mit Thermoelementen und Analysenleitungen sowohl auf der Prozeßgas führenden wie auch auf der Helium beaufschlagten Seite des Spaltrohrbündels.
- Instrumentierung und Montage der Koaxialleitung zwischen Spaltreaktor und Heliumerhitzer.
- Anbringen der Versuchsinstrumentierung (Thermoelemente und Rauschfühler) an den Heizstäben des Helium-Erhitzers.
- Eingangskontrolle und Montageüberwachung der Behälter für die Einheiten 300 (Helium-Reinigung) und 400 (Helium-Versorgung).
- Verfolgung der Rohrleitungsmontage für die Gesamtanlage, wobei ein besonderer Schwerpunkt die Überwachung und Hilfeleistung bei der Montage der Helium- und Prozeßgasleitungen an das instrumentierte Spaltrohrbündel betraf.
- Teilnahme an Probeläufen der Kraftölanlage und der Helium-Turbine sowie der einzelnen Kompressoren.
- Planung und Fertigungsüberwachung einer Teststrecke für die Prüfung des Helium-Gebläses unter simulierten Betriebsbedingungen im Spaltreaktor.

- Die Überarbeitung der vorgelegten Ersatzteillisten wurde fortgesetzt und die Bestellung der für notwendig angesehenen Ersatz- und Reserve-
teile zügig vorgenommen.
- Der Personalstand der von der ZAbt. Forschungs-
reaktoren zu stellenden anteiligen Betriebsmann-
schaft für den späteren Schichtdienst (3 Schicht-
leiter, 7 Anlagenfahrer) konnte bis auf die
Stelle eines Anlagenfahrers vervollständigt wer-
den. Diese noch vakante Stelle, sie war seiner-
zeit im Rahmen der Personalplanung für die NFE-
Anlage vorgesehen und genehmigt worden, sollte
erst nach Freiwerden einer vorhandenen Planstelle
durch Erreichen der vorgezogenen Altersgrenze be-
setzt werden dürfen. Obwohl diese Situation seit
1. Juli d.J. eingetreten ist, wurde die Wieder-
besetzung noch nicht freigegeben.

Die vom Vertragspartner RBW zu stellende Schicht-
dienstmannschaft (2 Schichtleiter, 8 Anlagenfah-
rer) weist z.Zt. noch eine Unterbesetzung von
7 Stellen (Anlagenfahrer) auf. Dieses fehlende
RBW-Personal soll im Rahmen eines Personal-Leasing-
vertrages bis Mitte September der NFE-Betriebs-
mannschaft zugeführt werden.

5. Zu Programmpunkt 3.8

Untersuchung metallischer Werkstoffe

5.1 Untersuchung des Zeitstandverhaltens von Hochtemperaturlegierungen

5.1.1 Zeitstandprüffeld mit simuliertem Reaktorhelium, "ZEMAK II"

a) Betrieb des Prüffeldes

Das Prüffeld ZEMAK II im IRW der KFA ist zu 95 % in Betrieb. Ein Ofen, der bei 950 °C gelaufen war, ist ausgefallen und wurde inzwischen ersetzt. Als weitere, notwendige Verbesserungen der Anlage wurden bearbeitet:

- Änderung der Heizstromzuführungen zu den Öfen;
- Entwurf eines neuen Einsatzes für die Kältetruhen, mit denen das Helium befeuchtet wird;
- Entwicklung eines Konzeptes zur Kalibrierung der Feuchtemesser;
- Erhöhung des Gasdurchsatzes durch die Öfen, um die Toleranzgrenze des PNP-Standard-Heliums auch bei 950 °C einzuhalten;
- Installation einer Klimaanlage.

b) Erreichte Zeitstanddaten

Die Tabelle 5.1 gibt die inzwischen erreichten Laufzeiten im IRW-Zeitstandprogramm für die Projekte NFE und PNP an (Sie enthält, insbesondere bei den langen Laufzeiten, auch Proben, die im Prüffeld ZEMAK IV des Projektes PNP eingesetzt worden sind).

Da bisher die Gaszusammensetzung des PNP-Standard-Heliums bei 1000 °C beim Durchlauf durch die Öfen nicht eingehalten werden konnte, werden Messungen bei 1000 °C in den ZEMAK-Prüffeldern nicht mehr durchgeführt.

Tabelle 5.1:

Stand der Zeitstandversuche in Mehrprobenprüfständen der
ZEMAK-Prüffelder - Versuchsatmosphäre PNP-Standard-Helium

Legierung	Charge	erreichte Versuchszeit (10 ³ h)			
		800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
HASTELLOY S	ACS	5	11	4	5
	AEX	3,5	5	1	1
HASTELLOY X	AAX	5	11	5,5	4
	AEK	6	5	3,5	4
	AEW	6	5	5,5	0,7
	AEY	1	1	2	0,7
INCONEL 617	ABC	6	11	4	2,5
	ADL	5	5	5	4
	AEC	5	5	5	4
NIMONIC 86	AAH	6	11	5,5	4
	AEP	5	6	5,5	4
	AHB	5	5	5,5	4
INCOLOY 802	ABE	6	11	4	2,5
	ADX	6	11	4	0,5
INCOLOY 800 H	ABD	6	11	4	4
	ADK	6	11	4	0,7
	ADU	5	9	5	4
ALLOY IN-519	ABK	6	11	4	0,5
	ADD	6	11	5	4
	ADH	6	11	5,5	4
Manaurite 36 X	ABL	6	11	4	2,5
	ADB	6	11	5,5	4
	ADE	6	11	5,5	4

c) Untersuchung der Strukturstabilität

Für das sogenannte "HHT-PNP/NFE-Vergleichsprogramm", mit dem die Restfestigkeit im Zugversuch von 6 Werkstoffen nach Auslagerung unter Spannung gemessen werden soll, wurden die Auslagerungen in ZEMAK II fortgesetzt. Die Nachuntersuchungen (Zugversuche) konnten wegen des Umbaus des Festigkeitslabors noch nicht durchgeführt werden.

5.1.2 Zeitstandversuche unter HKV-Standardprozeßgas, "ZEMAK III"

Zielsetzung

Legierungen, die für Spaltrohre zur Methanreformierung in NPW-Anlagen eingesetzt werden, stehen einerseits unter dem Einfluß des Reaktorheliums, andererseits sind sie einem Prozeßgas ausgesetzt, das aus H_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O besteht (Standardprozeßgaszusammensetzung siehe NFE-Bericht I/1978).

Um Daten für die Auslegung prozeßgasführender Komponenten, insbesondere der Spaltrohre zu erhalten, wird im Zeitstandprüffeld ZEMAK III an den vier für Spaltrohre vorgesehenen Werkstoffen INCOLOY alloy 800 H, INCOLOY alloy 802, Alloy IN-519 und MANAURITE 36 X bei $800^\circ C$ bis $950^\circ C$ in Intervallen von $50^\circ C$ das Zeitstandverhalten unter Prozeßgas ermittelt. Laut der Projektvereinbarung W 03.02 sollen bis Ende 1980 Ergebnisse für Prüfzeiten bis 10.000 h vorliegen.

Stand der Versuche

Im 1. Quartal 1979 konzentrierten sich die Arbeiten auf die Inbetriebnahme des Prüffeldes. Die einzelnen Komponenten wurden vom Prüffeldpersonal soweit hergerichtet, daß der Prüfbetrieb aufgenommen werden konnte. Lediglich die automatische Wasserdosierkoneinrichtung der Gasbefeuchtungsanlage konnte bis zum Ende des Berichtszeitraumes nicht eingesetzt werden wegen Störungen in der zugehörigen Elektronik. Die Kontrolle der Wasserdosierung wird vorerst vom Prüffeldpersonal durchgeführt. Nach erfolgreicher Fehlerbeseitigung wird diese Arbeit durch ein Überwachungsgerät ausgeführt, das Abweichungen vom eingestellten Sollwert an die Steuerung der Dosierpumpe weitergibt und ausregelt.

Terminplan

Programm	1978				1979				1980			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Zeitstandversuche unter HKV-Prozeßgas ZEMAK III		②			③							
	④				⑤							
						⑥	⑥		⑦			⑧

① Planung und Konstruktion der Apparatur

② Beschaffung bzw. Fertigung der Apparatur

③ Aufbau der Apparatur

④ Programmdefinition

⑤ Probenherstellung

⑥ Testbeginn, Beladung

⑦, ⑧, ⑨ 5.000h-Werte, 10.000h-Werte, 30.000h-Werte

⑩ Nachuntersuchungen

⑪ Bericht

(① - ⑤ , ⑩ , ⑪ : Termin für Abschluß, ⑥ - - ⑥ : notwendiges Zeitintervall)

Die Inbetriebnahme des Prüffeldes erfolgte zu Beginn des II. Quartals 1979. Dabei wurden durch ein auf 300 h ausgelegtes Testprogramm jede Mehrprobenzeitstandmaschine sowie die Gasversorgung einem letzten Funktionstest unterzogen.

Mitte Mai begann das Hauptprüfprogramm an Spaltrohrwerkstoffen durch Einbau des 5.000 h-Bruchzeitprogramms. Der Auslastungsgrad der Zeitstandmaschinen beträgt damit etwa 60 % der verfügbaren Probenplätze. Eine Verbesserung dieser Situation durch Einbau von Proben mit 10.000 - 30.000 h Laufzeit kann erst ab September 1979 erfolgen, da dann die dazu notwendigen Kupplungsstücke für Schulterkopfproben verfügbar sind. Bis zum Ende des Berichtszeitraumes wurden ca. 1000 h Prüfzeit erreicht.

5.2 Untersuchungen an metallischen Werkstoffen für Prozeßgasanlagen

Über die Ergebnisse eines Korrosionsprogrammes im Prozeßgas der Methanisierung, das im IRB durchgeführt wurde, konnte bisher noch nicht abschließend berichtet werden, da die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchung noch ausstehen. Der Eingang dieser Ergebnisse wird für das III. Quartal 1979 erwartet.

Im Berichtszeitraum wurden Proben aus Hochtemperaturlegierungen metallographisch untersucht, die im Prüffeld AUWARM des IRE in Prozeßgas unter 30 bar Gesamtdruck ausgelagert worden waren. Die Werkstoffe sowie die Versuchsbedingungen gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

Die Ergebnisse zeigen zum Teil erhebliche innere Oxidation. Aufkohlung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Zum besseren Verständnis des Aufbaus der Oxidschichten werden im III. Quartal noch Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt.

Die Ergebnisse an den Werkstoffen HASTELLOY X und NIMONIC 86 sollen mit den Ergebnissen an den gleichen Legierungen aus dem PNP-Prozeßgaskorrosionsprogramm verglichen werden, das unter Umgebungsdruck durchgeführt wird.

Legierung	Cr	Mo	W	Al + Ti	Co	Ni	C
Hast. C-4	16,15	15,42	-	0,44	-	Rest	0,001
Haynes 188	22,93	-	14,64	-	Rest	-	0,1
Nimonic 80 A	20,2	-	-	3,56	-	Rest	0,045
Inconel 625	21,3	8,79	-	0,44	-	Rest	0,08
Hast. S	15,16	14,94	0,1	0,31	-	Rest	0,001
Nimonic 86	25,4	10,3	-	-	-	Rest	0,049

Tabelle 5.2: Chem. Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

Gaskomponente	Partialdruck (bar)
H ₂	15,1
H ₂ O	9,7
CO	3,1
CO ₂	1,5
CH ₄	0,6

Tabelle 5.3: Prozeßgaszusammensetzung

Glühschritt	Temp. °C	Atmosphäre	Zeit (h)
Reduktionsglühung	950	H ₂	700
Auslagerung	900	Prozeßgas	1550

Tabelle 5.4: Auslagerungsbedingungen

Zur Lösung des Problems der Möglichkeit der Ultraschallprüfung von lösungsgeglühten Schmiedewerkstoffen wurden Ultraschallversuche an Rohrabschnitten von Spaltrohren der EVA II bei der UK-Wesseling durchgeführt. Es handelt sich um die Werkstoffe Incoloy 800 H und INCOLOY 802.

In die Rohrabschnitte wurden Querbohrungen von 2 mm und 1,5 mm Durchmesser eingebracht. Die Versuche ergaben, daß mit dem Longitudinalwellen-Winkelprüfkopf 45°, 4 MHz, der Fa. Krautkrämer, Typ WSY 45, die besten Ergebnisse erzielt werden. Es ergab sich ein genügend großer Störabstand zwischen den von den Bohrungen erhaltenen Echos zum Untergrundrauschen. Er betrug am INCOLOY 802 20 dB, am INCOLOY 800 H 12 dB. Mit dieser Prüfeinrichtung lassen sich an der Innenoberfläche liegende Ungängen der Größenordnung $\geq 1,5$ ERG auffinden. Dies ist ausreichend, um die Rohre beurteilen zu können.

5.3 Kurzzeiteigenschaften und plastische Wechseldehnung

Für die Auslegung der Komponenten der NFE/PNP-Anlage werden Daten über die Festigkeit metallischer Werkstoffe bei plastischer Wechseldehnung im Hochtemperaturbereich benötigt. Im Rahmen des PNP/NFE-Werkstoffprogrammes wurde in Zusammenarbeit mit den Industriefirmen GHT und HRB ein Programm für die notwendigen Untersuchungen vereinbart. Die KFA beteiligt sich an den Untersuchungen mit einem hydraulischen Prüfsystem (FATIMAK I, 250 kN).

Ein zweites Prüfsystem (FATIMAK II, 100 kN) wird für die Ermittlung der mechanischen Kurzzeiteigenschaften der Legierungen eingesetzt werden. Diese Daten benötigt man, um die Materialien im Lieferzustand zu charakterisieren und die Restfestigkeitswerte nach abgestuften Zeitstandbelastungen sowie nach Auslagerungen zu bestimmen.

FATIMAK I

Der Aufbau und die Installation dieser Prüfmaschine ist vorläufig abgeschlossen; nach Aufstellung der Pumpen in einem separaten Raum müssen die Versorgungsinstallationen nochmals geändert werden.

Im Zuge der Abnahmeversuche ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten:

- Die Einspannvorrichtungen mußten nachgearbeitet werden, um Kraftschluß der Proben zu erreichen.
- Der HF-Generator geriet in Brand. Nach Rücksprache mit dem Hersteller wurde das verantwortliche Teilgerät provisorisch überbrückt um bis zur Reparatur den Generator weiterbetreiben zu können. Die Reparatur ist zwischenzeitlich erfolgt.
- Es wurde eine Vielzahl von Versuchen unternommen, die Temperaturverteilung über die Probenmeßlänge zu verbessern. Dazu wurden nach MTS- und Hüttinger-Vorschlägen verschiedene Versionen von HF-Spulen gefertigt und ausprobiert.

Die Ausgangssituation mit einem Temperaturgradienten von ca. $\pm 30^{\circ}\text{C}$ wurde zunächst mit den bestgeeigneten HF-Spulen auf ΔT von $\pm 3^{\circ}\text{C}$ verbessert. Dieses ΔT war aber beim Wechsel der Proben nicht reproduzierbar.

Man kann schließen, daß mit einteiligen Spulen - wie sie international verwendet werden und auch von MTS vorgeschlagen wurden - keine bessere Temperaturverteilung als $\pm 3^{\circ}\text{C}$ erreichbar ist und die Reproduzierbarkeit auch nicht gewährleistet ist. Eine Aufteilung der HF-Spule in drei separat verstellbare Segmente war erfolgreich. Die Temperaturverteilung ist nun bei laufender Heizung innerhalb der Meßlänge auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ einstellbar.

- Bei LCF-Versuchen zeigte sich, daß die Proben über die zylindrische Länge ausknicken. Die gelieferte Einrichtung zur Verhinderung dieses Fehlers ist ungeeignet. Die Lieferfirma wurde zur Ersatzstellung verpflichtet, konnte jedoch noch keine Lösung anbieten.

FATIMAK II

Diese Maschine wird seit Dezember 1978 routinemäßig für Zugversuche an Proben aus den ZEMAK-Prüffeldern eingesetzt.

Allgemeine Situation des Festigkeitslabors:

Ab Mitte Mai mußten die gesamten experimentellen Arbeiten im Festigkeitslabor wegen Einbau einer Lüftungsanlage und Einrichtung eines Raumes für die Hydraulikpumpen eingestellt werden. Das Labor wurde geräumt. Die Bauarbeiten dauern an und ein verbindlicher Fertigstellungstermin konnte noch nicht angegeben werden.

